

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-288337

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl.

G03C 7/38
G03C 1/00
G03C 7/00
G03C 7/34
G03C 7/392

(21)Application number : 08-101556

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.1996

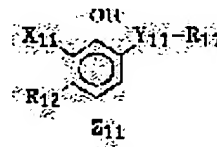
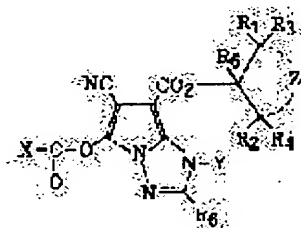
(72)Inventor : YONEYAMA HIROYUKI
MIKOSHIBA TAKASHI
MORIGAKI MASAKAZU

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the silver halide color photosensitive material superior in each of color reproducibility and light-fastness and processing stability by incorporating 2 kinds of specified cyan couples specified in a ratio of them.

SOLUTION: A cyan color developing halide emulsion layer contains the cyan coupler represented by formula I and the cyan coupler represented by formula II in a ratio of II/I of $\leq 60\text{mol}\%$. In formula I and II, each of R1-R5 is an H atom or a substituent; Z is a nonmetallic atomic group necessary to form a ring; R6 is a substituent; Y11 is a -NHCO- or -CONH- group; R11 is an aliphatic or aromatic group or the like; X11 is an H or halogen atom or the like; R12 is an alkyl or acylamino group or the like; and Z11 is a group to be released by coupling with the oxidation product of a developing agent.



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-288337

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/38			G 0 3 C 7/38	
1/00			1/00	B
7/00	5 2 0		7/00	5 2 0
7/34			7/34	
7/392			7/392	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 75 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-101556

(22) 出願日 平成8年(1996)4月23日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 米山 博之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 御子柴 尚

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 森垣 政和

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

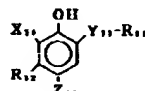
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

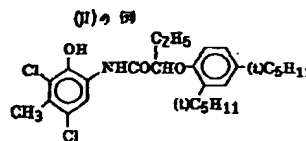
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】色再現性、光堅牢性及び処理安定性の優れたハロゲン化銀感光材料を提供する。

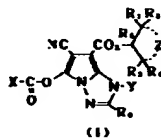
【解決手段】支持体上に少なくとも1層のシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層に式〔I〕のシアンカブラーの少なくとも一種と式〔II〕のシアンカブラーの少なくとも一種を含有し、かつ式〔I〕のシアンカブラーに対する式〔II〕のシアンカブラーの比率が60モル%以下であるハロゲン化銀カラー写真感光材料。



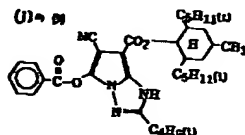
(II)



(I) の例



(I)



(I) の例

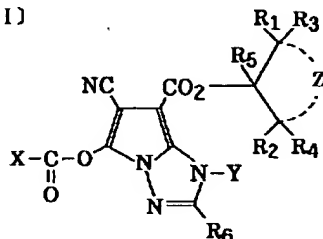
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層に一般式〔I〕で表されるシアンカブラーの少なくとも一種と一般式〔II〕で表されるシアンカブラーの少なくとも一種を含有し、かつ一般式〔I〕で表されるシアンカブラーに対する一般式〔II〕で表されるシアンカブラーの比率が60モル%以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

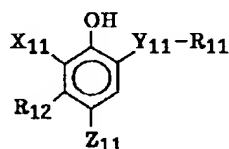
一般式〔I〕



一般式〔I〕中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、それぞれ水素原子または置換基を表し、Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Zを形成する非金属原子群が更に置換基によって置換されていても良い。Xはヘテロ環基、置換もしくは無置換アミノ基、またはアリール基を表す。Yは水素原子または置換基を表し、R₆は置換基を表す。

【化2】

一般式〔II〕

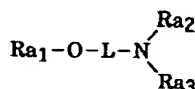


一般式〔II〕中、Y₁₁は-NHCO-または-CONH-を表し、R₁₁は脂肪族基、芳香族基、複素環基または置換もしくは無置換アミノ基を表し、X₁₁は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアシルアミノ基を表し、R₁₂はアルキル基またはアシルアミノ基を表すか、X₁₁とR₁₂とで5ないし7員環を形成する非金属原子群を表し、Z₁₁は水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング時に離脱しうる基を表す。

【請求項2】 一般式〔I〕および一般式〔II〕で表されるシアンカブラーを共に含有するシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層または他の親水性コロイド層に更に一般式(A)又は一般式(B)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化3】

一般式(A)

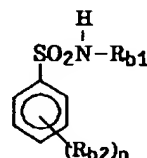


2

一般式(A)において、Lは単結合またはアリーレン基を表す。Ra₁、Ra₂およびRa₃は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Lが単結合のときはRa₁はラジカル(・)であってもよい。Ra₃は更に水素原子を表す。Ra₁とL、Ra₂とL、Ra₃とL、Ra₁とRa₂、Ra₁とRa₃、およびRa₂とRa₃は互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

【化4】

一般式(B)

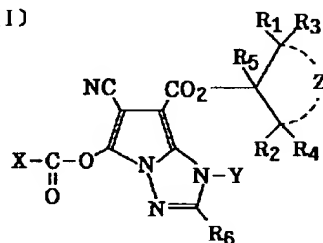


一般式(B)において、Rb₁は水素原子、置換もしくは無置換の脂肪族基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Rb₂は非金属の置換基を表す。nは0~5の正の整数を表し、nが2以上のときRb₂は同じでも異なってもよい。

20 【請求項3】 支持体上に少なくとも1層のシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料はシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層に一般式〔I〕で表されるシアンカブラーの少なくとも一種と一般式〔II〕で表されるシアンカブラーの少なくとも一種を含有し、かつ一般式〔I〕で表されるシアンカブラーに対する一般式〔II〕で表されるシアンカブラーの比率が60モル%以下であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【化5】

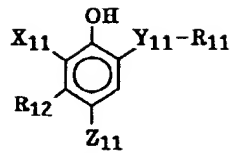
一般式〔I〕



一般式〔I〕中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、それぞれ水素原子または置換基を表し、Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Zを形成する非金属原子群が更に置換基によって置換されていても良い。Xはヘテロ環基、置換もしくは無置換アミノ基、またはアリール基を表す。Yは水素原子または、置換基を表し、R₆は置換基を表す。

【化6】

一般式 (II)



一般式 (II) 中、Y₁₁は-NHCO-または-CONH-を表し、R₁₁は脂肪族基、芳香族基、複素環基、または置換もしくは無置換アミノ基を表し、X₁₁は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアシルアミノ基を表し、R₁₂はアルキル基またはアシルアミノ基を表すか、X₁₁とR₁₂とで5ないし7員環を形成する非金属原子群を表し、Z₁₁は水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング時に離脱しうる基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なピロロトリアゾールシアンカプラーと他のシアンカプラーとの併用により、色再現性と色像堅牢性を改良したハロゲン化銀感光材料、および該感光材料を用い特定の走査露光した後

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族第一級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン等の色素ができ、画像が形成されることはよく知られている。この写真方式においては、減色法が用いられており、イエロー、マゼンタ、シアン色素によって色画像が形成される。これらのうち、シアン色素画像を形成するためには、従来、フェノール又はナフトール系カプラーが用いられている。しかしながら、これらのカプラーから形成される色素は、イエローからマゼンタの領域において好ましくない吸収を持っているために、色再現性を悪化させる問題を有しており、これを解決することが切に望まれている。

【0003】この問題を解決する手段として、米国特許第4,728,598号、同4,873,183号、欧州特許第0249453A2号等に記載のヘテロ環化合物が提案されている。しかしこれらのカプラーは、カップリング活性が低かったり、色素の堅牢性が悪い等の致命的欠点を有している。

【0004】これらの問題を克服したカプラーとして、米国特許第5,256,526号、欧州特許第0545300号に記載のピロロトリアゾールカプラーが提案されている。これらのカプラーは、色相、カップリング活性と言う点で優れている。しかしながら生成色素画像の堅牢性は必ずしも充分ではなく、特に低発色濃度部での光堅牢性が従来のカプラーより劣っており改良が必要で

あった。

【0005】特開平5-204110には、ピロロトリアゾール系カプラーとフェノール系又はナフトール系カプラーを併用することにより画像堅牢性を改良する旨の記載がある。確かに、この明細書に具体的に開示されているピロロトリアゾール系カプラーは、フェノール系又はナフトール系カプラーと併用することにより、熱堅牢性や高濃度部の光堅牢性は改良されるものの、低発色濃度部での光堅牢性の改良効果は小さく、更なる改良が望まれていた。

【0006】一方、ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、イエロー、マゼンタ、シアンの3原色の色素を用い減色法によって画像を形成しており、3原色のバランスが保たれた常に安定した仕上がりが要求される。画像の仕上がりの変動要因の1つとして、処理液組成の変動がある。特にシアン色素形成カプラーに関しては、漂白定着液の組成の変動により発色濃度が変動し易いという性質を有している。現在一般に広く使用されているフェノール系及びナフトール系カプラーについては、漂白定着液のpHが低下したり、感光材料の連続処理により発色現像主薬が多量に混入したりすると、処理液の酸化力が低下しシアン色素が無色のロイコ色素に還元され発色濃度の低下をもたらす。また、前述の明細書に具体的に開示されているピロロトリアゾールカプラーに関しては漂白定着浴中のpH、亜硫酸イオン濃度又はチオ硫酸イオン濃度が変動すると発色濃度が変動するという問題を有しており、離脱基やバラスト基の点からは最適なものではなく、改良が必要であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、色再現性、光堅牢性及び処理安定性が共に優れる感光材料は無く、新たな技術が求められていた。従って、本発明の目的は、色再現性、光堅牢性及び処理安定性が共に優れたハロゲン化銀感光材料、及びその感光材料を用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

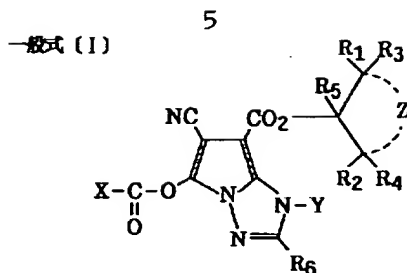
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、以下の感光材料により上記目的が達成されることを見出した。即ち、

(1) 支持体上に少なくとも1層のシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層に一般式〔I〕で表されるシアンカプラーの少なくとも一種と一般式〔II〕で表されるシアンカプラーの少なくとも一種を含有し、かつ一般式〔I〕で表されるシアンカプラーに対する一般式〔II〕で表されるシアンカプラーの比率が60モル%以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】

【化7】

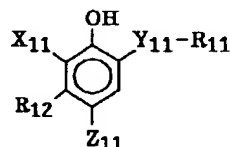


【0010】一般式 (I) 中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、それぞれ水素原子または置換基を表し、Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Zを形成する非金属原子群が更に置換基によって置換されていてもよい。Xはヘテロ環基、置換もしくは無置換アミノ基、またはアリール基を表わす。Yは水素原子または、置換基を表し、R₆は置換基を表す。

【0011】

【化8】

一般式 (II)



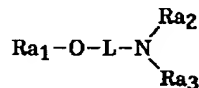
【0012】一般式 (II) 中、Y₁₁は-NHCO-または-CONH-を表し、R₁₁は脂肪族基、芳香族基、複素環基、または置換もしくは無置換アミノ基を表し、X₁₁は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアシルアミノ基を表し、R₁₂はアルキル基またはアシルアミノ基を表すか、X₁₁とR₁₂とで5ないし7員環を形成する非金属原子群を表し、Z₁₁は水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング時に離脱しうる基を表す。

【0013】(2) 一般式 (I) および一般式 (II) で表されるシアンカプラーを共に含有するシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層または他の親水性コロイド層に更に一般式 (A) 又は一般式 (B) で表される化合物を含有することを特徴とする上記 (1) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】

【化9】

一般式 (A)



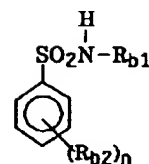
【0015】一般式 (A) において、Lは単結合またはアリーレン基を表す。Ra₁、Ra₂およびRa₃は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリーレン基またはヘテロ環基を表す。Lが単結合のときはRa₁はラジカル(・)であってもよい。Ra₃は更に水素原子を表す。Ra₁とL、Ra₂とL、Ra₃とL、Ra₁とRa₂、Ra₁とRa₃、およびRa₂とRa₃は互いに結合して5〜7員環を形成してもよい。

【0016】

6

【化10】

一般式 (B)



【0017】一般式 (B) において、R_{b1}は水素原子、置換または無置換の脂肪族基、置換または無置換のアリール基を表し、R_{b2}は非金属の置換基を表す。nは0〜5の正の整数を表し、nが2以上のときR_{b2}は同じでも異なってもよい。

【0018】また、以下に示す画像形成方法によって本発明の効果がより一層有効に発揮された。

(3) 支持体上に少なくとも1層のシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料はシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層に上記一般式 (I) で表されるシアンカプラーの少なくとも一種と上記一般式 (II) で表されるシアンカプラーの少なくとも一種を含有し、かつ一般式 (I) で表されるシアンカプラーに対する一般式 (II) で表されるシアンカプラーの比率が60モル%以下であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0019】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書において記載される各基は、特に断りがない限り置換されたものを含むものである。

【0020】一般式 (I) で表されるシアンカプラーについて詳細に説明する。一般式 (I) において、R₁、R₂は、脂肪族基を表わし、例えば炭素数1〜36の、直鎖または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、トープチル、トーアミル、トーオクチル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシルを表わす。R₃、R₄、R₅は、水素原子又は、脂肪族基を表わす。脂肪族基としては、先にR₁、R₂で挙げた基が挙げられる。R₃、R₄、R₅は好ましくは水素原子である。

【0021】Zは、5〜8員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わし、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げられ、更に好ましくは、炭素原子である。

【0022】Zで形成される環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ビペラジン環、オキサン環、チアン環等が挙げられ、これらの環は、後述

するR₆で表わされるような置換基で置換されていてもよい。Zで形成される環として好ましくは置換されてもよいシクロヘキサン環であり、特に好ましくは、4位が炭素数1~24のアルキル基(後述のR₆で表わされるような置換基で置換されていてもよい)で置換されたシクロヘキサン環である。

【0023】R₆は置換基を表わし、例えば、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、脂肪族基(例えば、炭素数1~36の直鎖または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 α -ブチル、トリデシル、 α -アミル、 α -オクチル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-{4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル]フェノキシ}ドデカンアミド}フェニル}プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2, 4-ジ- α -アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基(炭素数6~36のアリール基であり、例えば、フェニル、4- α -ブチルフェニル、2, 4-ジ- α -アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル、2-メトキシフェニル)、ヘテロ環基(炭素数1~36のヘテロ環基であり、例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基(炭素数1~36の直鎖、分岐鎖または環状のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルオキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(炭素数6~36のアリールオキシ基であり、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4- α -ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3- α -ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(炭素数2~36のアシルアミノ基であり、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2, 4-ジ- α -アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3- α -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-{4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル}フェノキシ}デカンアミド)、アルキルアミノ基(炭素数1~36のアルキルアミノ基であり、例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(炭素数6~36のアニリノ基であり、例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-{2-(3- α -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド}アニリノ)、ウレイド基(炭素数2~36のウレイド基であ

り例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(炭素数1~36のスルファモイルアミノ基であり、例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(炭素数1~36のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4- α -ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(炭素数6~36のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5- α -オクチルフェニルチオ、3-ベンダデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(炭素数2~36のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(炭素数1~36のアルキル及びアリールスルホンアミド基であり、例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5- α -ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(炭素数1~36のカルバモイル基であり、例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-{3-(2, 4-ジ- α -アミルフェノキシ)プロピル}カルバモイル)、スルファモイル基(炭素数1~36のスルファモイル基であり、例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(炭素数1~36のアルキル及びアリールスルホニル基であり、例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(炭素数2~36のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(炭素数1~36のヘテロ環オキシ基であり、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(炭素数2~36のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(炭素数1~36のカルバモイルオキシ基であり、例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ

基(炭素数3~36のシリルオキシ基であり、例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(炭素数7~36のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(炭素数4~36のイミド基であり、例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(炭素数1~36のヘテロ環チオ基であり、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2、4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジリルチオ)、スルフィニル基(炭素数1~36のスルフィニル基であり、例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンダデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、アルキル・アリール若しくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル、2-ペンダデシルオキシカルボニル)、アルキル・アリール若しくは複素環オキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えばN-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル]カルバモイル)、スルファモイル基(例えばN-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル)、ホスホニル基(例えばフェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、スルファミド基(例えばジプロピルスルファモイルアミノ)、イミド基(例えばN-サクシンイミド、ヒダントイニル、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、アゾリル基(例えばイミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロ-ピラゾール-1-イル、トリアゾリル)、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルホ基、無置換のアミノ基などが挙げられる。

【0024】R₆として好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイ

ル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アシル基、アゾリル基を挙げることができる。更に好ましくは、アルキル基、アリール基であり、より好ましくは、置換したアリール基である。

【0025】Xは、ヘテロ環基、置換もしくは無置換アミノ基、または、アリール基を表し、ヘテロ環としては、窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5~8員環で炭素数1~36のものが好ましい。更に好ましくは、窒素原子で結合した5員または6員環で、そのうち6員環が特に好ましい。これらの環は更にベンゼン環またはヘテロ環が縮合していてもよい。具体例として、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ラクタム化合物、ピペリジン、ピロリジン、ピロール、モルホリン、ピラゾリジン、チアゾリジン、ピラゾリンなどが挙げられ、好ましくは、モルホリン、ピペリジンが挙げられ、特にモルホリンが好ましい。

【0026】置換アミノ基の置換基としては、脂肪族基、アリール基若しくはヘテロ環基が挙げられる。脂肪族基としては、先に挙げたR₆の置換基が挙げられ、更にこれらは、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル)、クロル、水酸基、カルボキシル基で置換されていてもよい。置換アミノ基としては、1置換よりも2置換の方が好ましい。アリール基としては、炭素数6~36のものが好ましく、更に単環がより好ましい。具体例としては、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2-メチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2, 6-ジクロロフェニル、2-クロロフェニル、2, 4-ジクロロフェニル等が挙げられる。

【0027】Yは、水素原子もしくは、置換基を表し、置換基として好ましいものは、現像主薬と反応した後に脱離するもので、例えばYが表す置換基としては、特開昭61-228444号公報等に記載されている様なアルカリ条件下で、離脱しうる基や特開昭56-133734号公報に記載されている様な現像主薬との反応により、カップリングオフする置換基が挙げられるが、好ましくはYは、水素原子の場合である。

【0028】一般式〔I〕で表されるカブラーは、R₆が一般式〔I〕で表されるカブラー残基を含有していて二量体以上の多量体を形成していたり、R₆が高分子鎖を含有していて単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式〔I〕で表されるカブラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式〔I〕で表さ

11

12

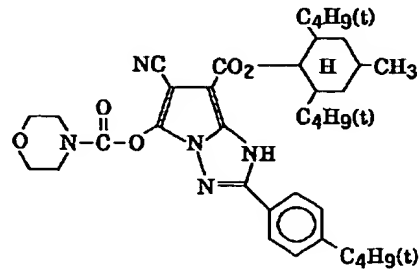
れるカプラー残基を有するシアン発色繰返し単位は重合体中に1種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性のエチレン型モノ*

*ノマーの1種または1種以上を含む共重合体であってもよい。以下に本発明のカプラー具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

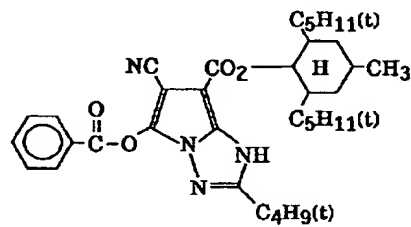
【0029】

【化11】

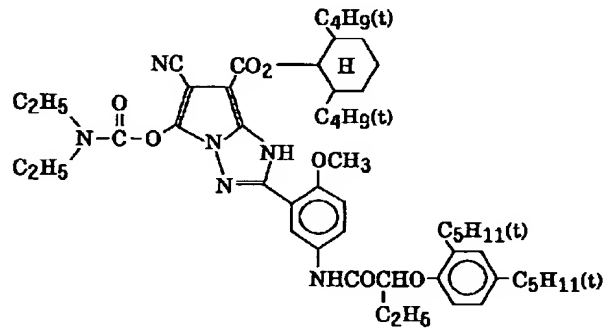
(1)



(2)



(3)

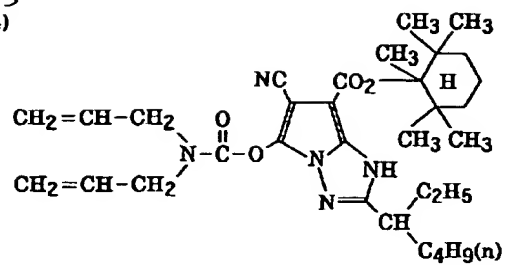


【0030】

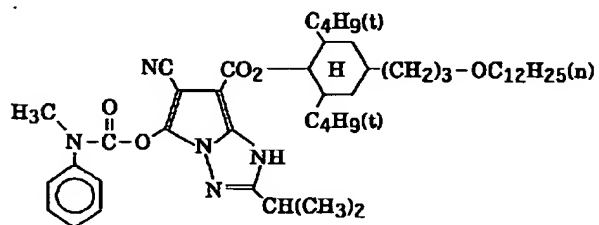
※ ※【化12】

13
(4)

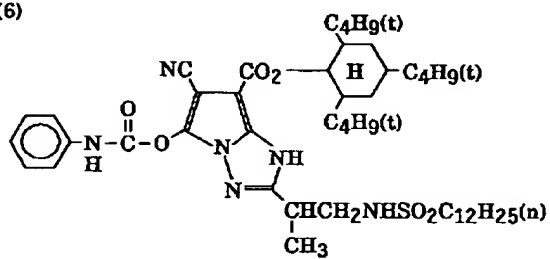
14



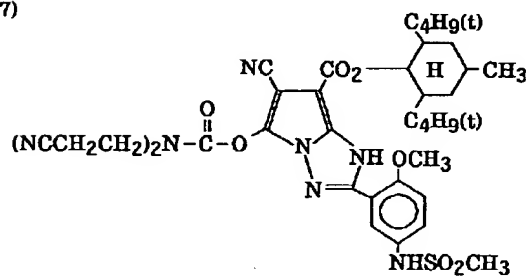
(5)



(6)



(7)



【0031】

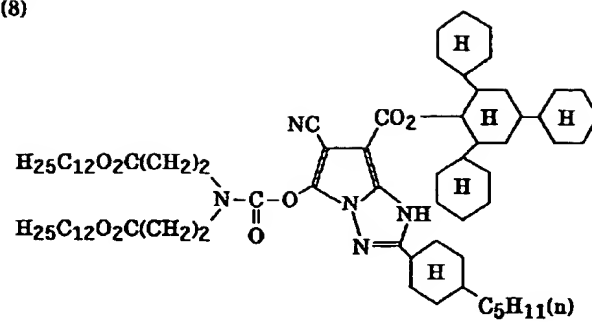
* * 【化13】

(9)

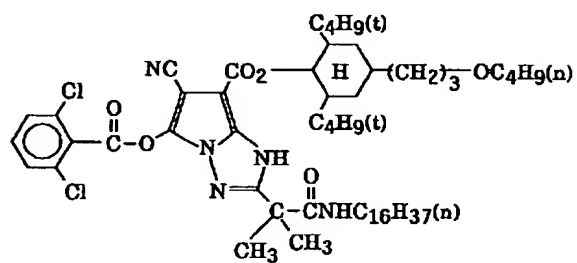
特開平9-288337

15
(8)

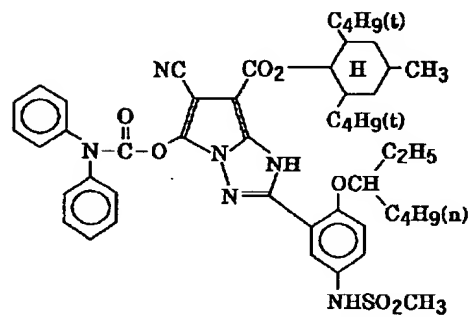
16



(9)



(10)

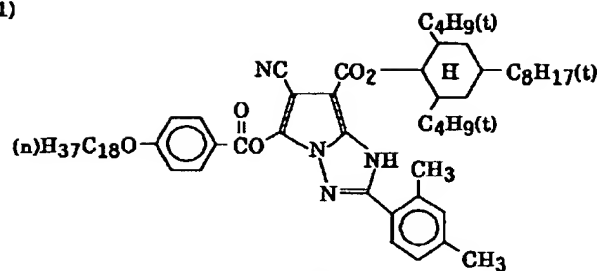


【0032】

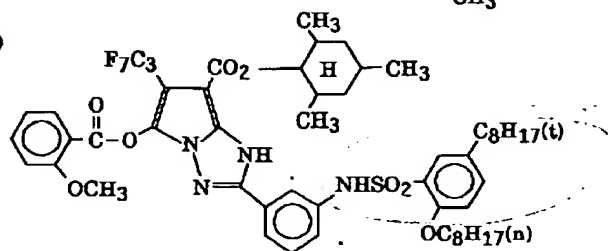
* 30 * 【化14】

17
(11)

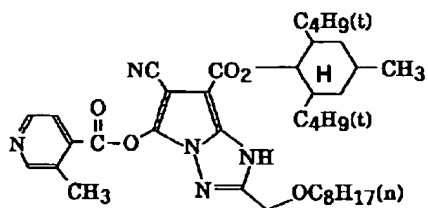
18



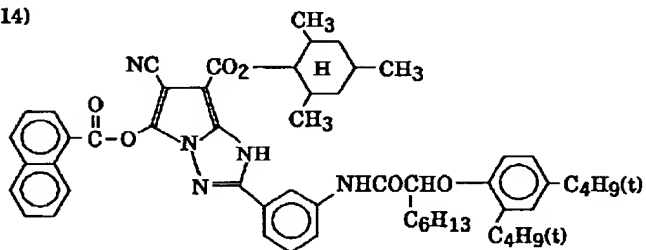
(12)



(13)



(14)

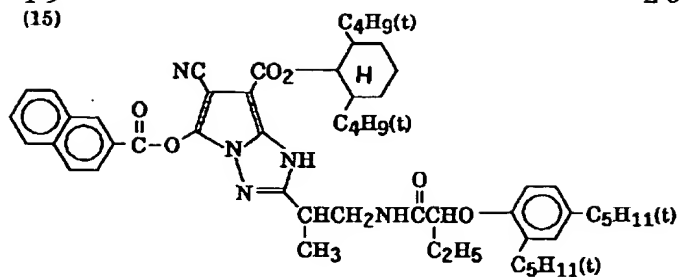


【0033】

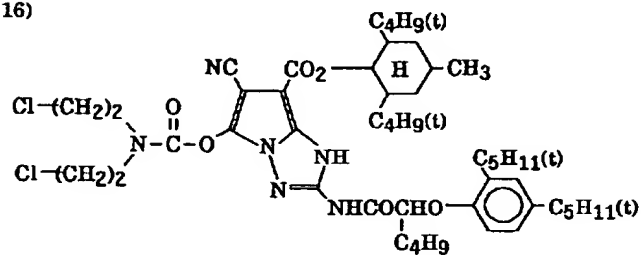
* * 【化15】

19
(15)

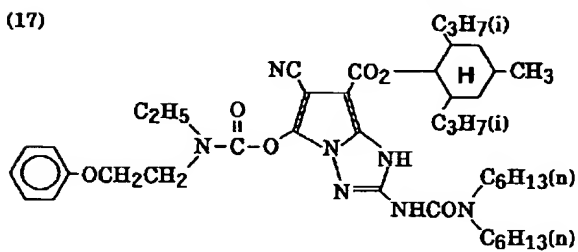
20



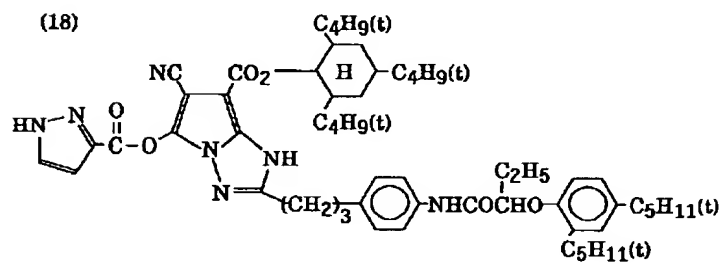
(16)



(17)



(18)

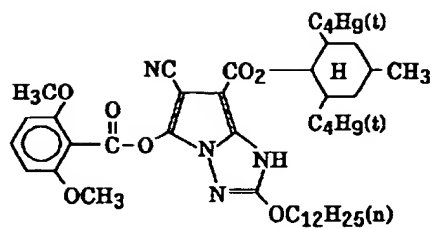


【0034】

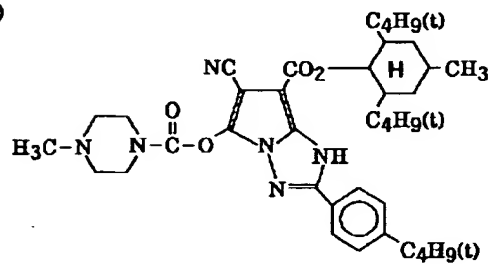
* * 【化16】

21
(19)

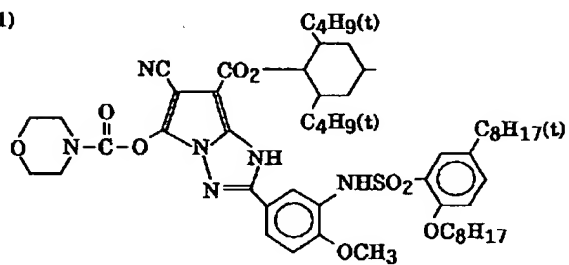
22



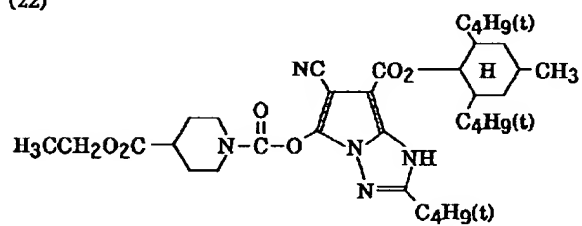
(20)



(21)



(22)

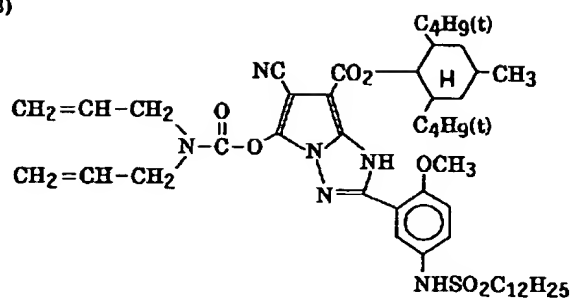


【0035】

* * 【化17】

特開平9-288337

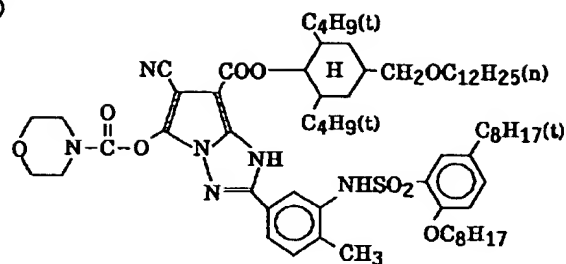
24

[illegible]C=CCN(C=C)C(=O)Oc1c(C#N)c(C(=O)Oc2cc(C)cc(C)cc2C)c3c1[nH]c3c4ccc(cc4)C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8

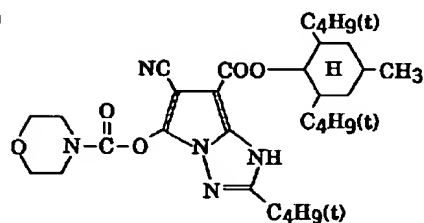
* 30 * 【化18】

25
(26)

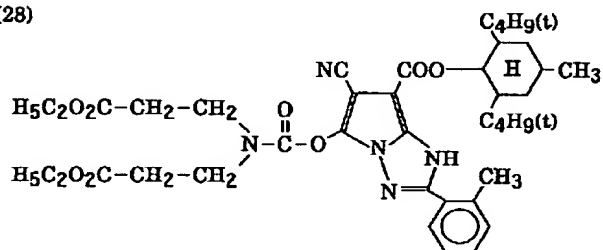
26



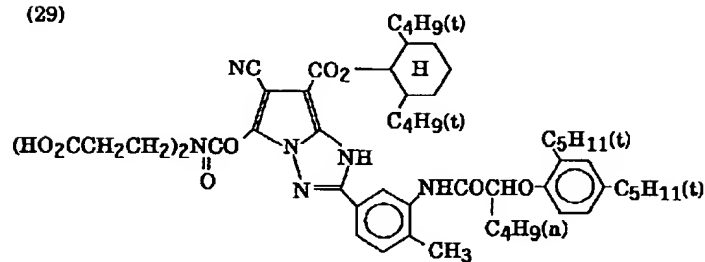
(27)



(28)



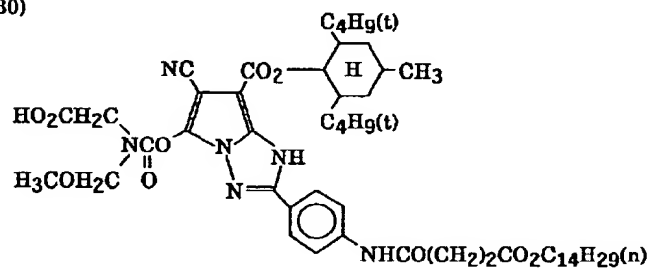
(29)



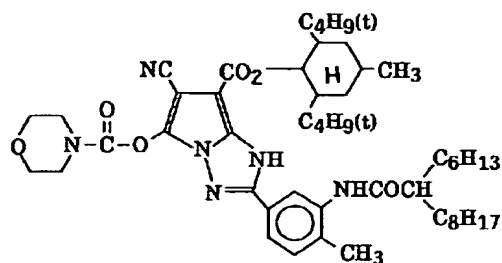
【0037】

* * 【化19】

(30)



(31)

【0038】一般式(I)のシアンカブラーは、支持体※50※上に一般に0.001~1g/m²含有される。

27

28

【0039】本発明の一般式〔I〕で表わされる化合物は、公知の方法、例えば、特開平5-255333号、同5-202004号、同7-48376号に記載の方法にて合成する事ができる。

【0040】以下に本発明の化合物の具体合成例を示す

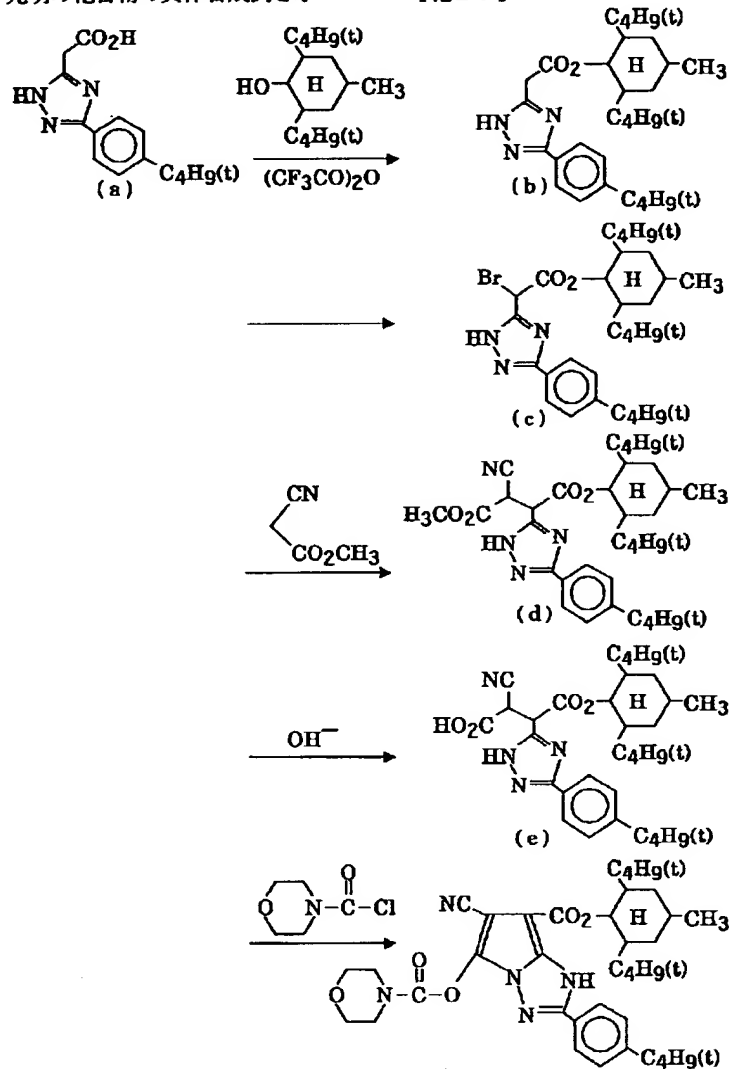
*す。

合成例1. 例示化合物(1)の合成

下記ルートにより例示化合物(1)を合成した。

【0041】

【化20】



【0042】化合物(b)の合成

2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキサノール、17g(75mmol)のアセトニトリル200ml溶液に、0℃にて無水トリフルオロ酢酸、10.6ml(75mmol)を滴下し引き続き、化合物(a)、15.6g(60.4mmol)をゆっくり添加した。反応液を室温にて2時間攪拌した後、水300ml、酢酸エチル300mlを加え、抽出した。有機層を重曹水、水、食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、アセトニトリルで再結晶する事により、(b)を19.6g得た。

【0043】化合物(c)の合成

19.6gの(b)の酢酸エチル200ml溶液に、ピリジン5mlを加え、ブロミンを水冷下、滴下した。1時間※50

※攪拌した後、水300ml、酢酸エチル300mlを加え、抽出した。抽出後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残渣にアセトニトリルを加え、再結晶した。(c)を18.0g得た。

【0044】化合物(d)の合成

シアノ酢酸メチル2.2gのジメチルアセトアミド20ml溶液に、0℃にて水素化ナトリウム0.8gをゆっくり加え、室温にて30分攪拌した。(溶液S)ジメチルアセトアミド50mlに溶解した10.0gの(c)を、水冷下、(溶液S)にゆっくり滴下した。1時間攪拌した後、反応液に、水20mlに溶解した水酸化ナトリウム4g、メタノール20mlを添加し、反応温度を50℃に保ち、1時間攪拌した。反応後、酢酸エチルを200ml加え、塩酸水にて、中和した。水洗浄した

後、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、粗化合物(d)を得た。

【0045】例示化合物(1)の合成

得られた粗化合物8.0gをジメチルアセトアミド40ml、ピリジン6mlに溶解し、0℃にて、モルホリノカルバモイルクロリドを4.3g添加した。室温にて2時間攪拌した後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残渣にヘキサンを加え、晶析する事により、例示化合物(1)を6.0g得た。融点は、256℃~257℃。

【0046】合成例2. 例示化合物(25)の合成
化合物(1)の合成において、モルホリノカルバモイルクロリドの代わりにジアリルカルバモイルクロリドを4.5g添加し、室温にて、2時間攪拌した。反応後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下、溶媒を留去し、残渣にヘキサンを加え、晶析する事により目的の例示化合物を5.5g得た。融点は、219℃~220℃。他の化合物も同様に合成できる。

【0047】以下一般式〔II〕で表されるシアンカブラーについて詳細に説明する。一般式〔II〕において、R₁₁は鎖状ないし環状の好ましくは炭素数1~32の脂肪族基(例えば、メチル基、ブチル基、ペンタデシル基、シクロヘキシル基など)、芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基など)、複素環基(例えば、2-ピルジリル基、3-ピリジル基、2-フラニル基、2-オキサゾリル基など)またはアミノ基を表わし、これらはアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールオキシ基(例えば、メトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェニルオキシ基、2,ジ4-ジ-tert-アミルフェノキシ基、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基など)、カルボキシ基、アルキルまたはアリールカルボニル基(例えば、アセチル基、テトラデカノイル基、ベンゾイル基など)、アルキルまたはアリールオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、など)、アシルオキシ基(例えば、アセチル基、ベンゾイルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基など)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N-オクタデシルスルファモイル基など)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N-メチル-ドデシルカルバモイル基など)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基など)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、エトキシカルボニルアミノ基、フェニルアミノカルボニルアミノ基など)、イミド基(例えば、サクシンイミド基、ヒダントイニル基など)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基など)、ヒドロキシ

基、シアノ基、ニトロ基およびハロゲン原子から選ばれた置換基で置換されているのが好ましい。

【0048】本明細書中“脂肪族基”とは直鎖状、分岐状もしくは環状の脂肪族炭化水素基を表わし、アルキル、アルケニル、アルキニル基など飽和および不飽和のいずれでもよい。

【0049】R₁₂は炭素数1から20のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンタデシル基等)またはアシルアミノ基(例えばテトラデカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド基等)を表わす。X₁₁は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基(例えば、メチル基、プロピル基、アリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、ブトキシ基等)、またはアシルアミノ基(例えば、アセトアミド基等)を表わす。前記の化合物はフェノール系シアンカブラーの他に、R₁₂とX₁₁が連結して5、6、7の何れかの環を形成したカルボスチリル系シアンカブラーも好ましく、このような縮環型のものとしてはオキシインドール系やイミダゾール-2-オン系シアンカブラーが特に好ましい。

【0050】Z₁₁は、水素原子またはカップリング離脱基を表わし、その例を挙げると、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、アルコキシ基(例えば、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシカルバモイルメトキシ基、カルボキシプロピルオキシ基、メチルスルホニルエトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、4-クロロフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基など)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基など)、アミド基(例えば、ジクロロアセチルアミノ基、ヘプタブチルアミノ基、メタンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基など)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基など)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ基など)、脂肪族もしくは芳香族チオ基(例えば、エチルチオ基、フェニルチオ基、テトラゾリルチオ基など)、イミド基(例えば、スクシンイミド基、ヒダントイニル基など)、N-複素環(例えば、1-ピラゾリル基、1-ベンツトリアゾリル基など)、芳香族アゾ基(例えば、フェニルアゾ基など)などがある。これらの離脱基は写真的に有用な基を含んでいてもよい。

【0051】色相や褪色防止の点で好ましいR₁₂は炭素数1から15のアルキル基であり、炭素数1から4が更に好ましい。好ましいZ₁₁は水素原子およびハロゲン原子であり、ハロゲン原子が特に好ましい。また好ましいX₁₁はハロゲン原子である。

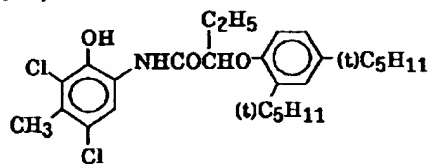
31

【0052】以下に本発明に使用される一般式(II)で表されるシアンカブラーの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

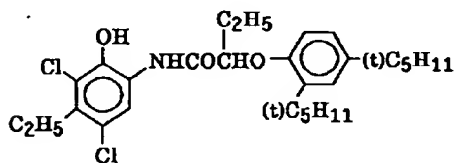
【0053】

【化21】

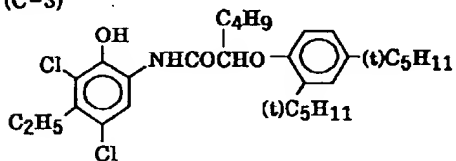
(C-1)



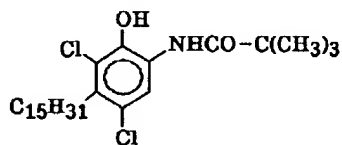
(C-2)



(C-3)



(C-4)

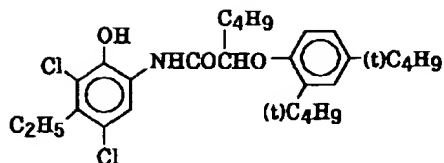


【0054】

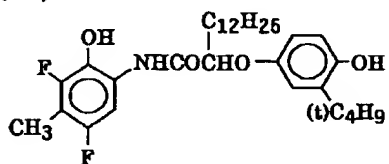
【化22】

32

(C-5)

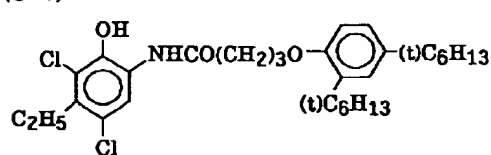


(C-6)

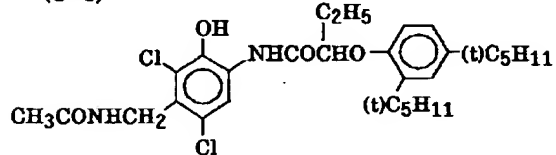


10

(C-7)

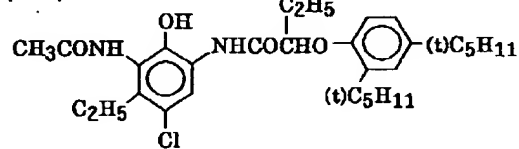


(C-8)



20

(C-9)



30

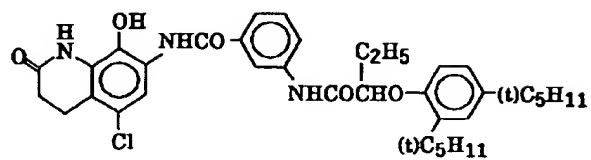
【0055】

【化23】

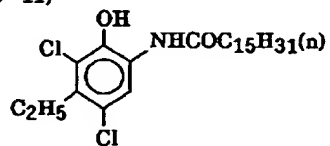
33

34

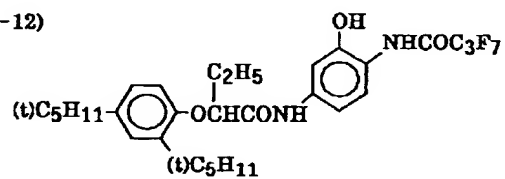
(C-10)



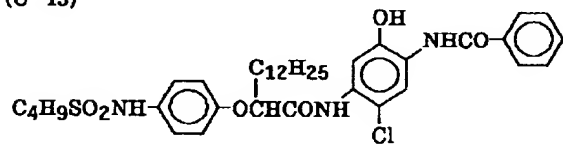
(C-11)



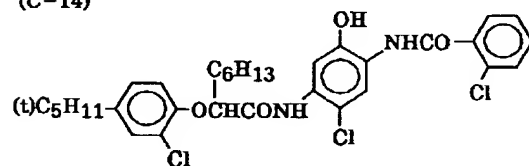
(C-12)



(C-13)



(C-14)

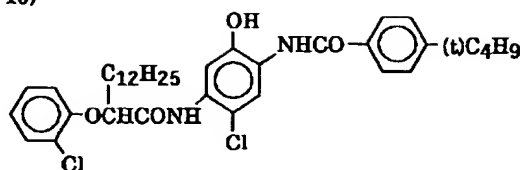


【0056】

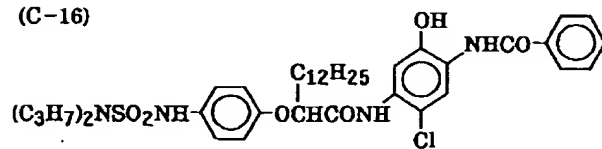
* 30 * 【化24】

35
(C-15)

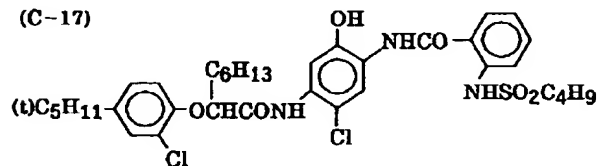
36



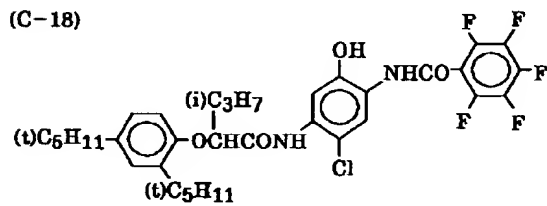
(C-16)



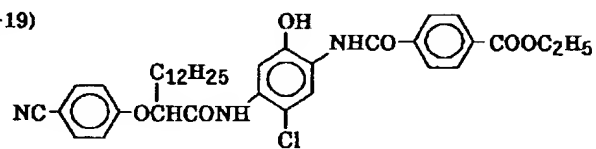
(C-17)



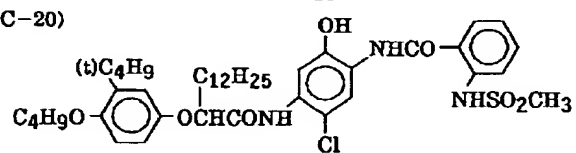
(C-18)



(C-19)

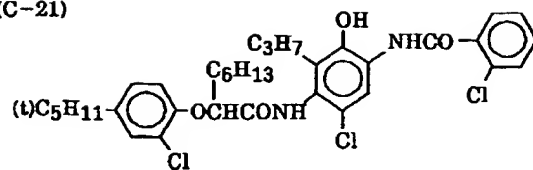


(C-20)



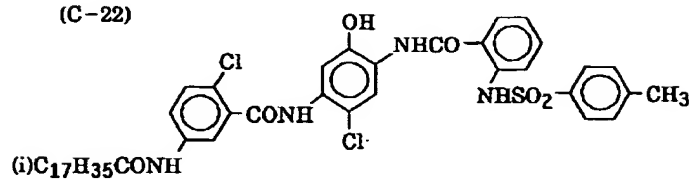
【0057】

* * 【化25】

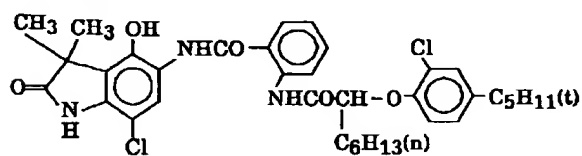
37
(C-21)

38

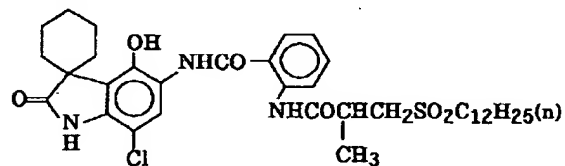
(C-22)



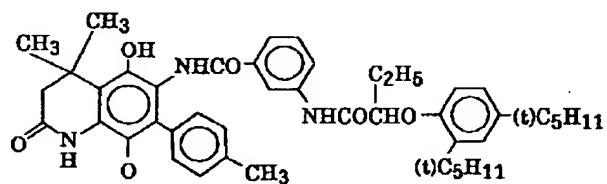
(C-23)



(C-24)

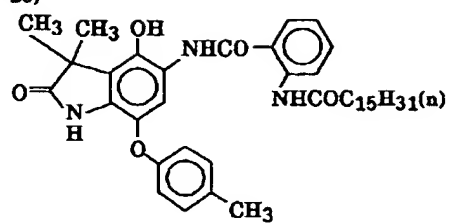


(C-25)

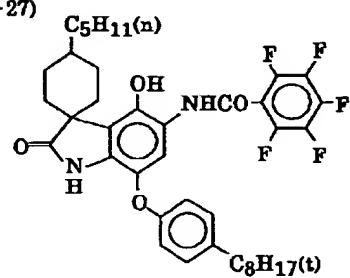


39
(C-26)

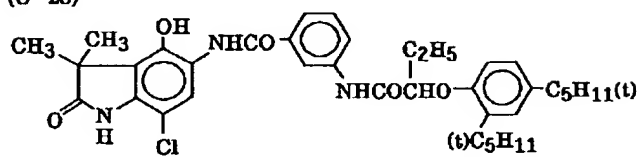
40



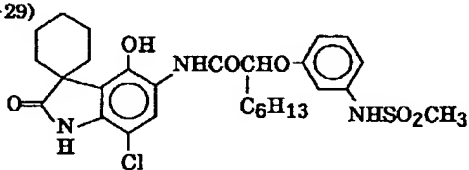
(C-27)



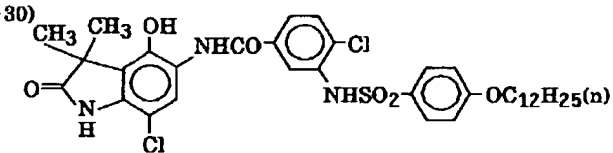
(C-28)



(C-29)



(C-30)

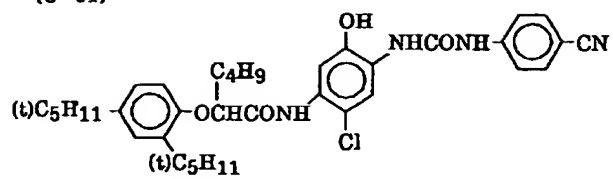


【0059】

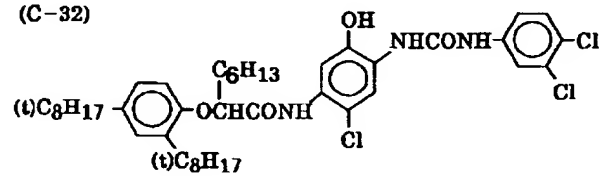
* * 【化27】

41
(C-31)

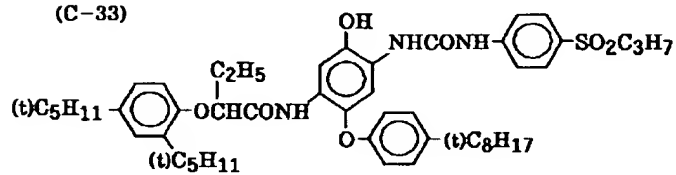
42



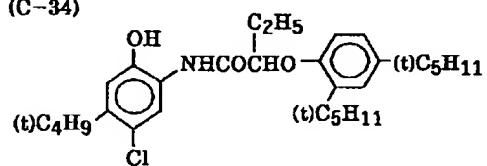
(C-32)



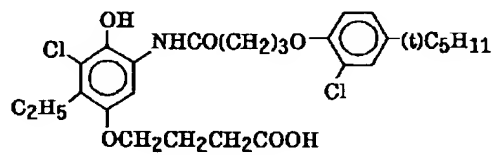
(C-33)



(C-34)



(C-35)

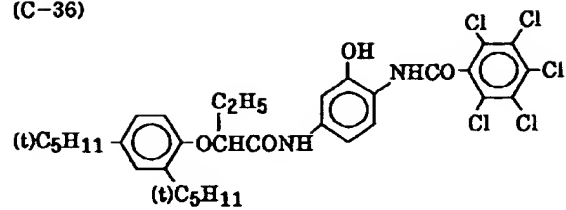


【0060】

* * 【化28】

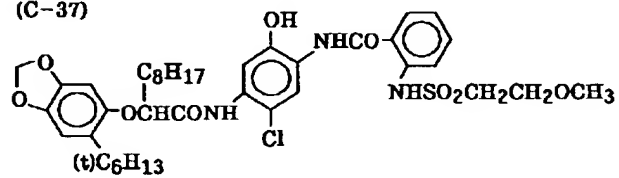
43

(C-36)

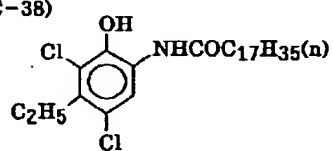


44

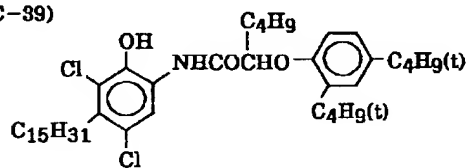
(C-37)



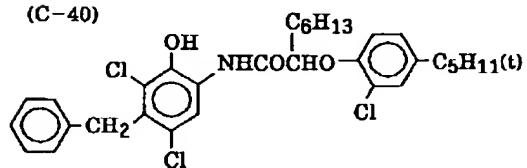
(C-38)



(C-39)



(C-40)



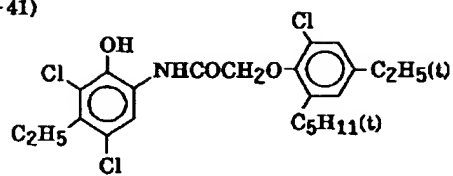
【0061】

* 30 * 【化29】

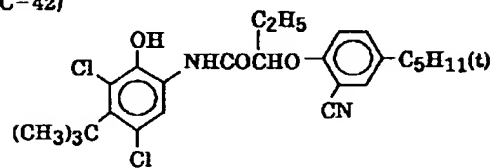
45

46

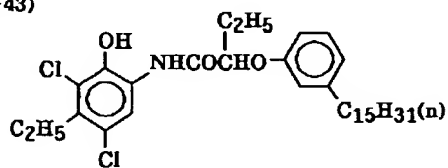
(C-41)



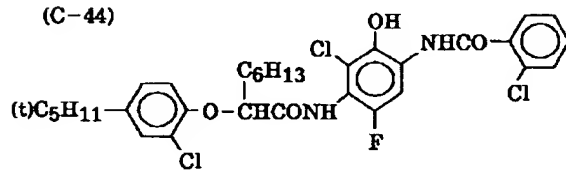
(C-42)



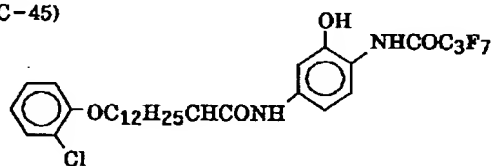
(C-43)



(C-44)



(C-45)



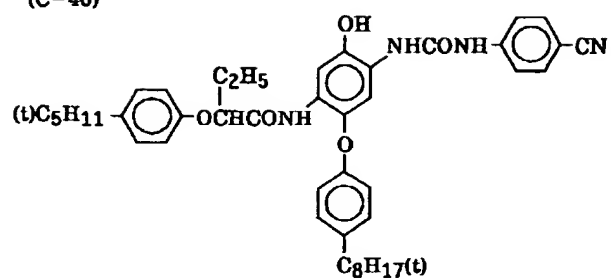
【0062】

* 30 * 【化30】

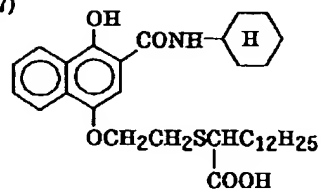
47

(C-46)

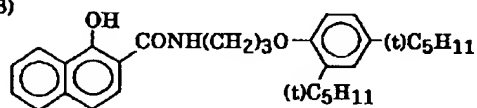
48



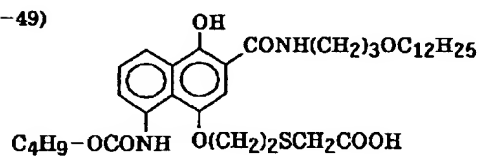
(C-47)



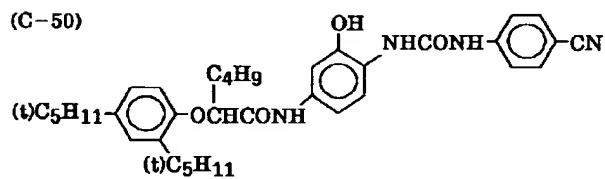
(C-48)



(C-49)



(C-50)



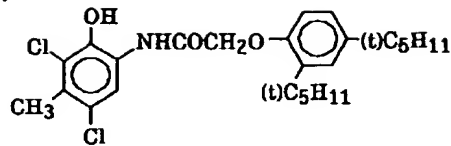
【0063】

* * 【化31】

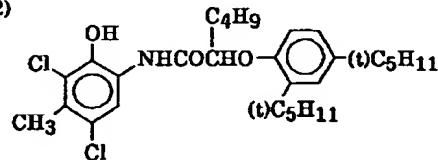
49

50

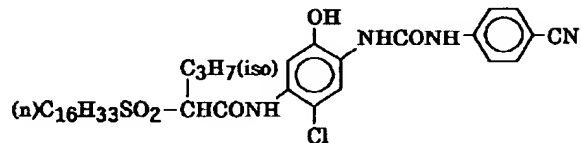
(C-51)



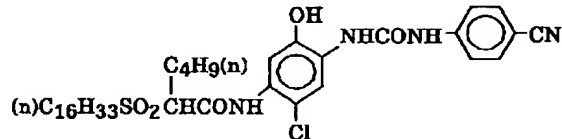
(C-52)



(C-53)



(C-54)



【0064】本発明においては、少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層に一般式〔I〕で表されるシアンカプラーと一般式〔II〕で表されるシアンカプラーが含有され、かつ一般式〔I〕で表されるシアンカプラーに対する一般式〔II〕で表されるシアンカプラーの比率が60モル%以下である。本発明においては一般式〔I〕で表されるシアンカプラーを複数種類混合して用いても良く、同様に一般式〔II〕で表されるシアンカプラーを複数種類混合して用いても良い。ここでシアンカプラーの比率は同一ハロゲン化銀乳剤層における一般式〔I〕で表されるカプラーの総和に対する一般式〔II〕で表されるカプラーの総和で定義され、好ましくは0.1モル%以上60モル%以下、更に好ましくは1.0モル%以上50モル%以下、最も好ましくは5.0モル%以上35モル%以下である。この比率が高すぎると色再現性、発色性及び処理安定性が悪化し、この比率が低すぎると光堅牢性が不十分である傾向にある。

【0065】本発明のカプラーが併用されて含有されるハロゲン化銀乳剤層において、該乳剤層中の銀量は本発明のシアンカプラーに対して任意の値をとり得るが、高発色性かつ色再現性の観点から、好ましくは2.0以上8.0以下、更に好ましくは2.8以上6.0以下、最も好ましくは2.8以上5.0以下である。ここで銀とシアンカプラーの比率におけるシアンカプラーは一般式〔I〕及び〔II〕で表されるカプラーの合計を用い、カプラー合計に対する銀のモル換算比率で定義されるもの*50

*とする。

【0066】本発明のシアンカプラーをハロゲン化銀感光材料に導入するには、後述する高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法やラテックス分散方法など公知の分散方法を用いることが出来る。水中油滴分散方法においてはシアンカプラーやその他写真有用化合物を高沸点有機溶媒中に溶解させ、親水性コロイド中、好ましくはゼラチン水溶液中に、界面活性剤等の分散剤と共に超音波、コロイドミル、ホモジナイザー、マントンゴーリン、高速ディゾルバー等の公知の装置により微粒子状に乳化分散することができる。

【0067】また、カプラーを溶解する際に更に補助溶媒を用いることが出来る。ここで言う補助溶媒とは、乳化分散時に有効な有機溶媒で、塗布時の乾燥工程後には実質上感光材料から除去されるものをいい、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルコールのアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、メチルカルビトールプロピオネートやシクロヘキサノン等が挙げられる。更には必要に応じ、水と完全に混和する有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等を一部併用する事が出来る。またこれらの有機溶媒は2種以上を組み合わせて用いることも出来る。また、乳化分散物状態で

51

の保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

【0068】この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、0.04~0.50 μ mが好ましく、更に好ましくは0.05~0.30 μ mであり、最も好ましくは0.08~0.20 μ mである。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザーmodel N4 (コールターエレクトロニクス社)等を用いて測定できる。

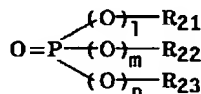
【0069】高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法において、全使用カプラー重量に対する高沸点有機溶媒の重量比は任意にとり得るが、好ましくは0.1以上5.0以下であり、更に好ましくは0.3以上3.0以下、最も好ましくは0.5以上2.5以下である。また、高沸点有機溶媒を全く使用しないで用いることも可能である。

【0070】本発明のシアンカプラーと共に用いることの出来る高沸点有機溶媒のうち、高発色性、色再現性、光堅牢性の観点から以下に述べる一般式〔S〕で表される化合物を好ましく用いることが出来る。

【0071】

【化32】

一般式〔S〕



【0072】一般式〔S〕において、R₂₁、R₂₂及びR₂₃はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、1、m、およびnはそれぞれ1又は0を表す。

【0073】次に一般式〔S〕で表わされる高沸点有機溶媒について説明する。一般式〔S〕におけるR₂₁、R₂₂およびR₂₃がアルキル基である場合、直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよく、また、鎖上に不飽和結合を有していても置換基を有していてもよい。置換基の例としてはハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。もちろんこれらに限られるものではなく、一般式〔S〕からR₂₁を除いた形で表される麟酸、亜麟酸、次亜麟酸エステル残基、ホスフィンオキシド残基等もこれに含まれる。

【0074】R₂₁、R₂₂およびR₂₃がシクロアルキル基またはシクロアルキル基を含む基である場合、シクロアルキル基は3~8員の環で環内に不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてはハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキ

52

シル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。また、架橋基としては、メチレン、エチレン、イソプロピリデン等が挙げられる。R₂₁、R₂₂およびR₂₃がアリール基またはアリール基を含む基である場合アリール基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基等の置換基で置換されていてもよい。

【0075】次に本発明において好ましい高沸点有機溶媒について述べる。一般式〔S〕において、R₂₁、R₂₂およびR₂₃はそれぞれ総炭素原子数（以下C数と略す）1~24（より好ましくはC数4~18）のアルキル基、C数5~24（より好ましくはC数6~18）のシクロアルキル基またはC数6~24（より好ましくは6~18）のアリール基である。置換または無置換のアルキル基の具体例としては、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基、3,3,5-トリメチルヘキシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、ベンジル基、オレイル基、2-クロロエチル基、2,3-ジクロロプロピル基、2-ブトキシエチル基、2-フェノキシエチル基等が挙げられる。シクロアルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、2-シクロヘキセニル基等が挙げられる。また、アリール基の具体例としてはフェニル基、クレジル基、p-ノニルフェニル基、キシリル基、クメニル基、p-メトキシフェニル基、p-メトキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。本発明において、1、mおよびnは好ましくは全てが1又はそのうち少なくとも一つが0である場合である。

【0076】ここで言う高沸点有機溶媒は、常圧における沸点が約150℃以上で、好ましくは170℃以上のものである。また、室温における形状が液状のものに限られたものではなく、低融点の結晶、アモルファス状の固体、ペースト状のものなどいずれの形状であってもかまわない。室温における形状が結晶である場合には、好ましくは融点が100℃以下であり、より好ましくは80℃以下である。

【0077】これらの高沸点有機溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上の高沸点有機溶媒を混合して使用してもよい。2種以上の高沸点有機溶媒を混合して使用する場合には、そのうち少なくとも1種が本発明の高沸点有機溶媒であれば他はいずれの高沸点有機溶媒であってもかまわない。混合して使用する有機溶媒の種類としては、例えば、フタル酸、安息香酸など芳香族カルボン酸のエステル類、コハク酸、アジピン酸など脂肪族カルボン酸のエステル類、アミド系の化合物類、エポキシ系の化合物類、アニリン系の化合物類、フェノール性の化合物類などが挙げられる。本発明の高沸点有機溶媒が結晶

53

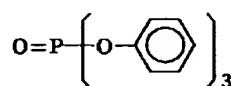
状であつて、かつその融点が80℃以上である場合には、2種以上の高沸点有機溶媒を混合して使用する事が望ましい。本発明の高沸点有機溶媒をその他の高沸点有機溶媒と混合して用いる場合の混合比率としては、前者がリン酸エステルであるときは25重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましい。また前者がホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステルまたはホスフィンオキシドであるときは10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましい。

【0078】以下に一般式〔S〕で表される高沸点有機溶媒の具体例を挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

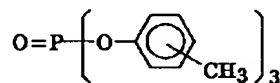
【0079】

【化33】

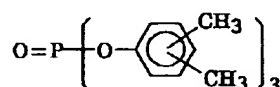
S-1



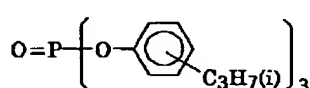
S-2



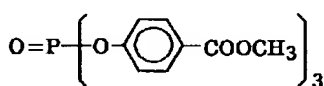
S-3



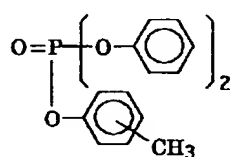
S-4



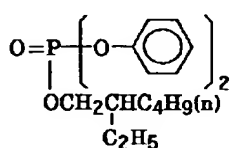
S-5



S-6



S-7



【0080】

【化34】

54

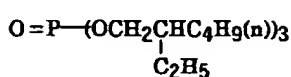
S-8



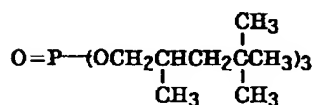
S-9



S-10



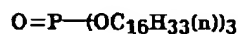
S-11



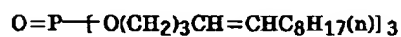
S-12



S-13



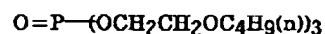
S-14



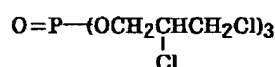
S-15



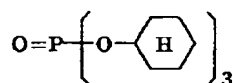
S-16



S-17

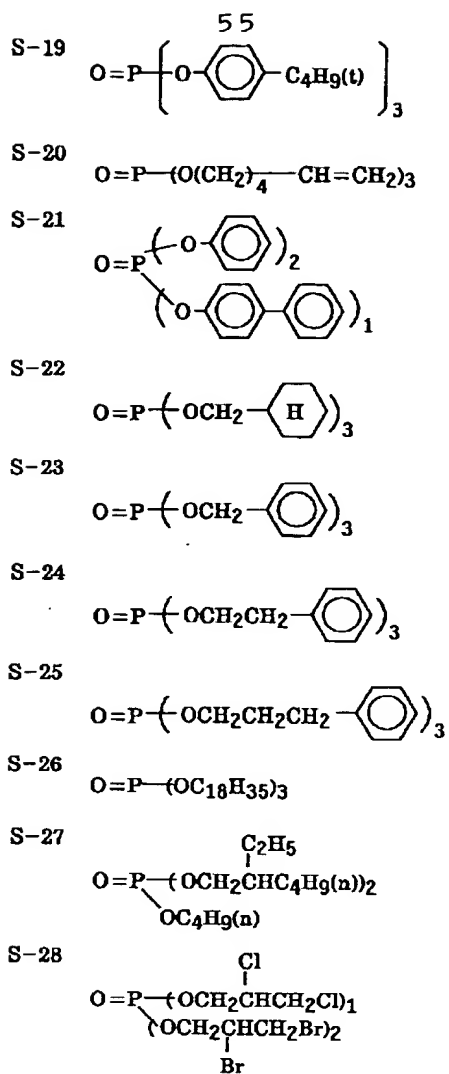


S-18



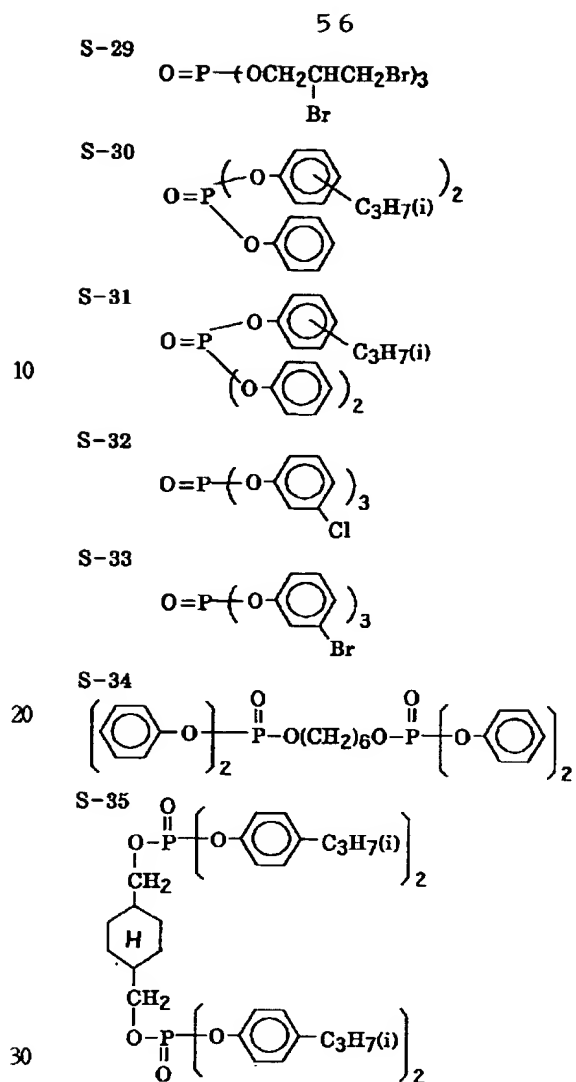
【0081】

【化35】



【0082】

【化36】



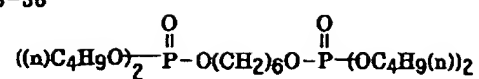
【0083】

【化37】

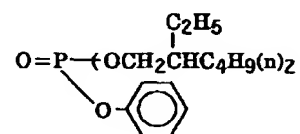
57

58

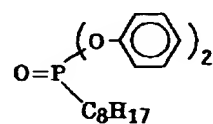
S-36



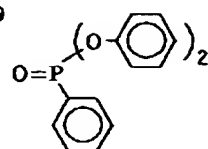
S-37



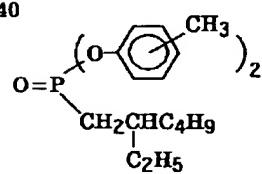
S-38



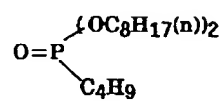
S-39



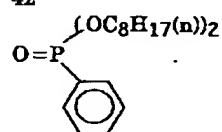
S-40



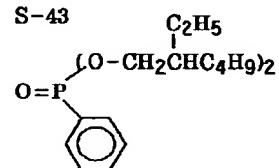
S-41



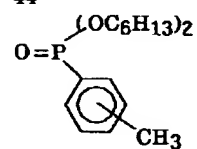
S-42



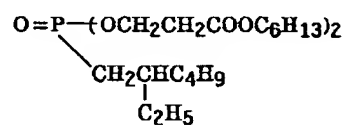
S-43



S-44



S-45

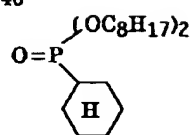


【0084】

* 30 * 【化38】

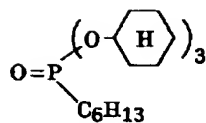
59

S-46

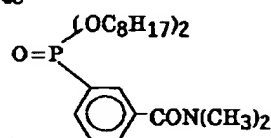


S-47

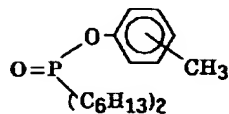
60



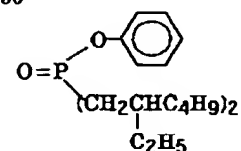
S-48



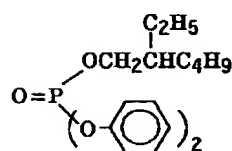
S-49



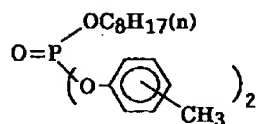
S-50



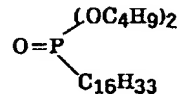
S-51



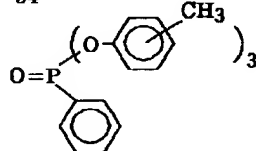
S-52



S-53



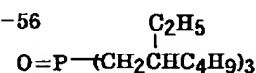
S-54



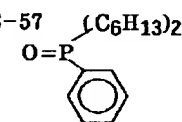
S-55



S-56

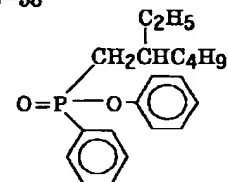


S-57



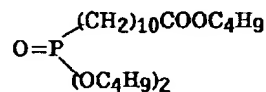
【0085】

S-58

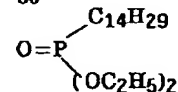


* * 【化39】

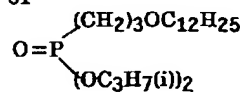
S-59



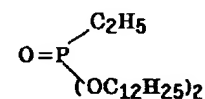
S-60



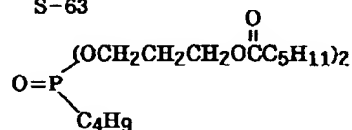
S-61



S-62



S-63



【0086】本発明において、本発明のシアンカプラーと共に用い、発色性の向上や画像堅牢性の改良の観点から上記の一般式(A)又は(B)で表される化合物を好

※ましく用いることが出来る。

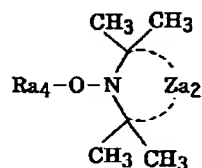
【0087】一般式(A)で表わされる化合物を詳細に説明する。Lは単結合またはアリーレン基(例えばフェ

61

ニレン、ナフチレン)を表わす。 R_{a1} 、 R_{a2} および R_{a3} は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基(直鎖、分岐または環状のアルキル基で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、オクチル、*sec*-オクチル、*tert*-オクチル、デシル、ドデシル、*i*-トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル)、アルケニル基(直鎖、分岐または環状のアルケニル基で、例えばビニル、アリル、シクロヘキセニル、オレイル)、アリール基(例えばフェニル、ナフチル)またはヘテロ環基(環構成原子として、N、O、S、Pの少なくとも一つを含む5~7員環状のヘテロ環基で、例えばチエニル、フリル、ピラニル、ピローリル、イミダゾリル、インドリル、クロマニル、ピペリジニル)を表わす。 R_{a3} はさらに水素原子を表わす。 R_{a1} とL、 R_{a2} とL、 R_{a3} とL、 R_{a1} と R_{a2} 、 R_{a1} と R_{a3} および R_{a2} と R_{a3} は互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

【0088】一般式〔A〕における各基はさらに置換基で置換されていてもよく、これらの置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケノキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、*

一般式〔A-II〕



【0095】一般式〔A-II〕、〔A-III〕において R_{a1} は一般式〔A〕と同じである。 R_{a4} はアルキル基、アルケニル基を表わし、 R_{a5} は置換基を表わす。 n は0、1~4の整数を表わす。 Z_{a2} は6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。 Z_{a1} は一般式〔A-I〕と同じである。

【0096】一般式〔A-II〕においては Z_{a2} がピペリジン環を形成するのに必要な基である場合が好ましい。一般式〔A-III〕においては R_{a1} がアルキル基またはアルケニル基であるもの、さらには R_{a1} と NZ_{a1} から成る環が互いにパラ位にあるものが好ましい。以下に本願発明の化合物の具体例を示すが、これによって本願発明が制限されるものではない。

※50

62

*アルケノキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、スルホニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルファモイルオキシ基、シリルオキシ基、ホスホリルオキシ基、およびシリルオキシ基などが挙げられる。

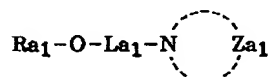
【0089】一般式〔A〕においてLは単結合またはフェニレン基が好ましく、さらに好ましくは単結合のものである。 R_{a1} 、 R_{a2} および R_{a3} はいずれもがアルキル基またはアルケニル基であるものが好ましい。また、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 、Lの炭素数の総和が10以上のものが好ましく、15以上だと更に好ましい。

【0090】一般式〔A〕において更に好ましいものは下記の一般式〔A-I〕で表わすことができる。

【0091】

【化40】

一般式〔A-I〕



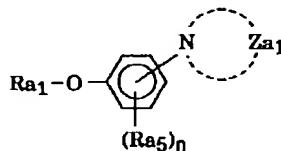
【0092】一般式〔A-I〕において R_{a1} は一般式〔A〕と同じである。 Z_{a1} はNと結合する2つの原子がいずれも炭素原子である2価の基で、かつNとともに5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。 $La1$ は単結合またはフェニレン基を表わす。

【0093】一般式〔A-I〕で表わされる化合物のうち、最も好ましくは下記一般式〔A-II〕または〔A-III〕で表わすことができる。

【0094】

【化41】

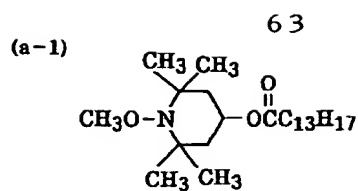
一般式〔A-III〕



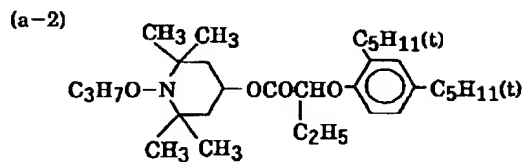
※【0097】

【化42】

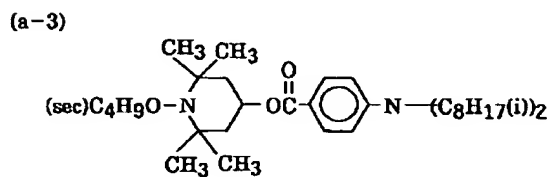
40



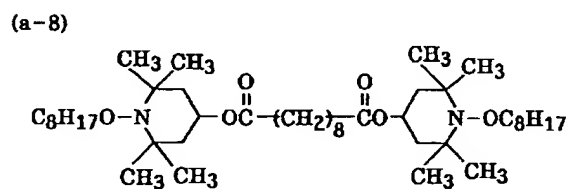
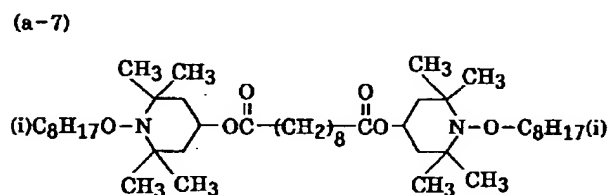
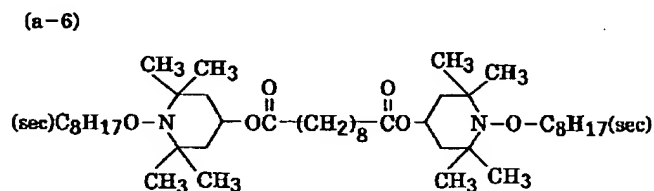
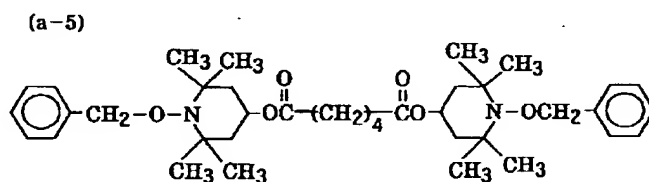
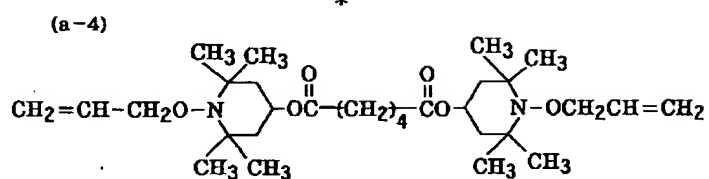
* 【0098】
【化43】



10



*

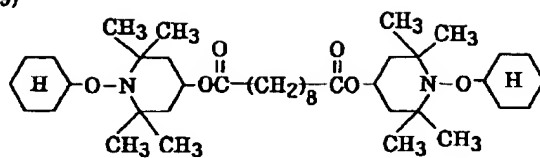


【0099】

※ ※ 【化44】

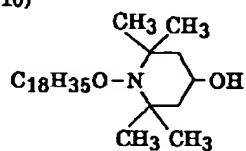
65

(a-9)

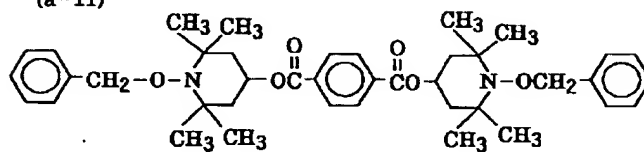


66

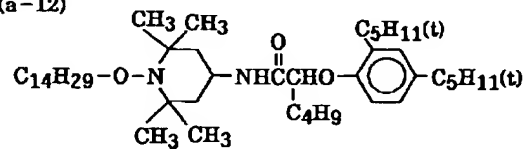
(a-10)



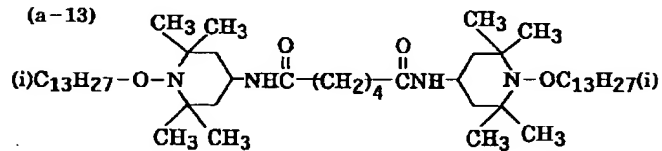
(a-11)



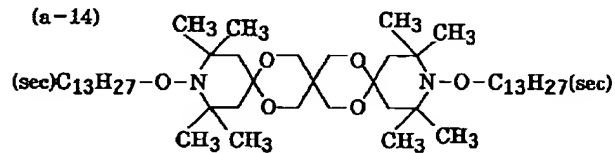
(a-12)



(a-13)



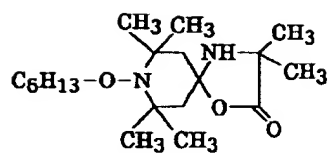
(a-14)



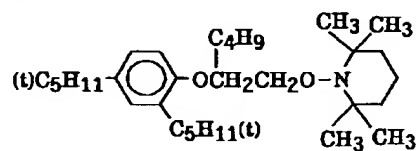
【0100】

* * 【化45】

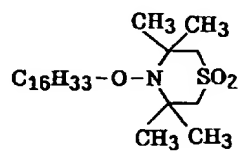
67
(a-15)



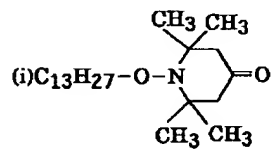
(a-16)



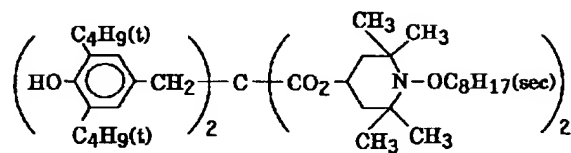
(a-17)



(a-18)

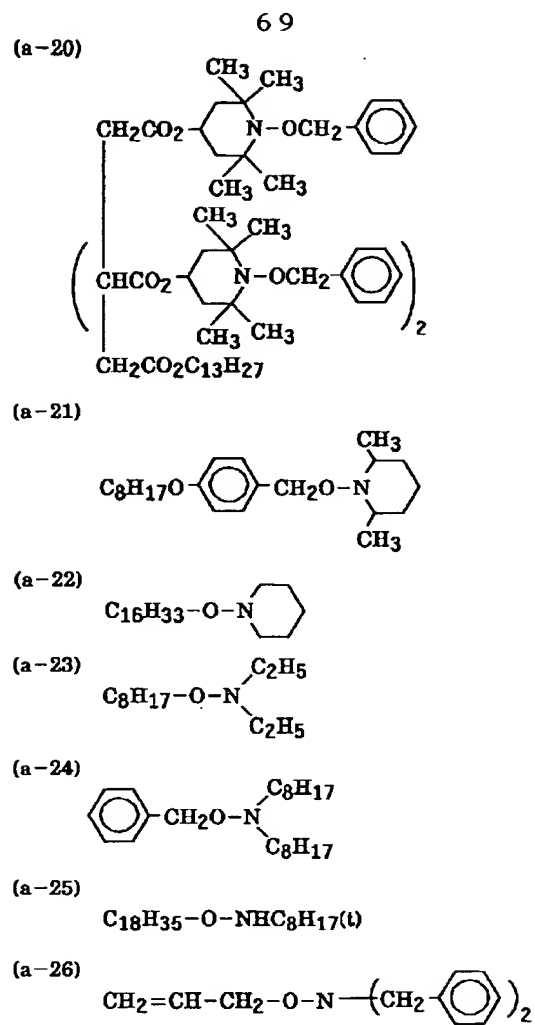


(a-19)



【0101】

【化46】



【0102】

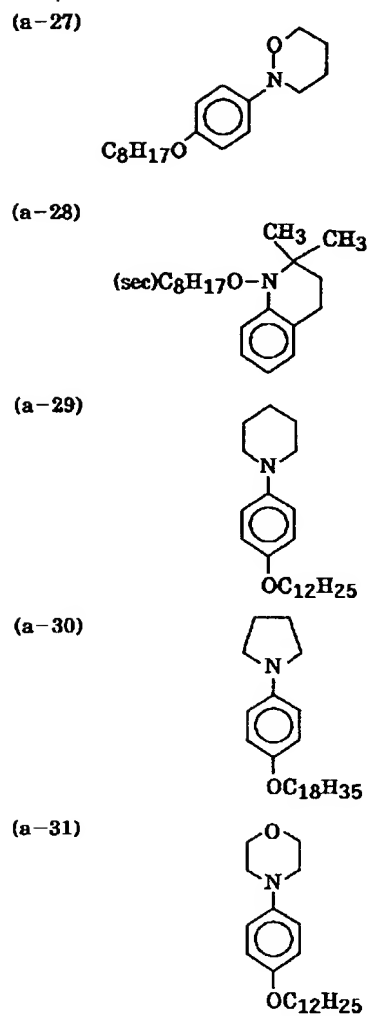
【化47】

10

20

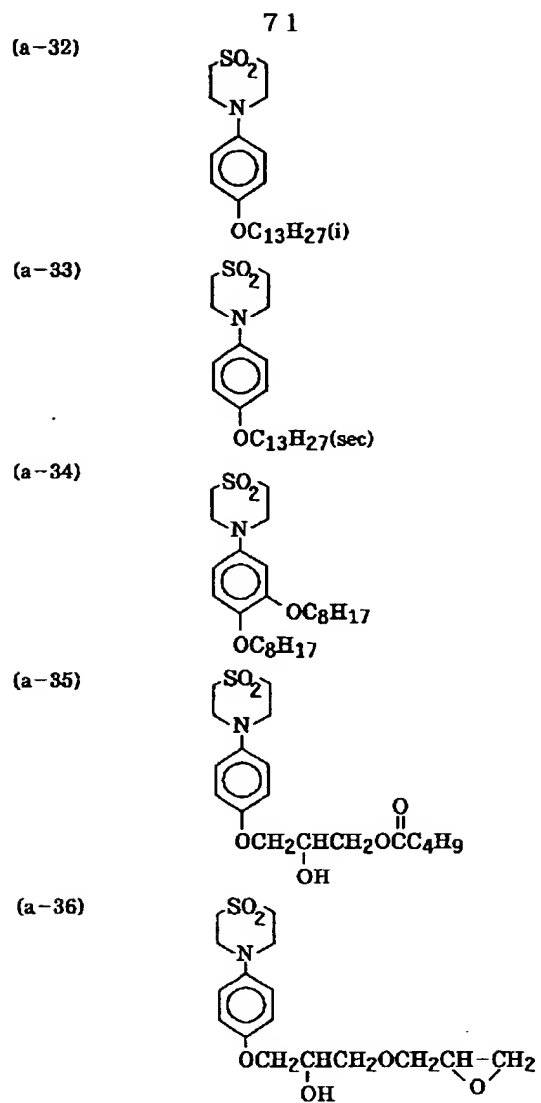
30

70

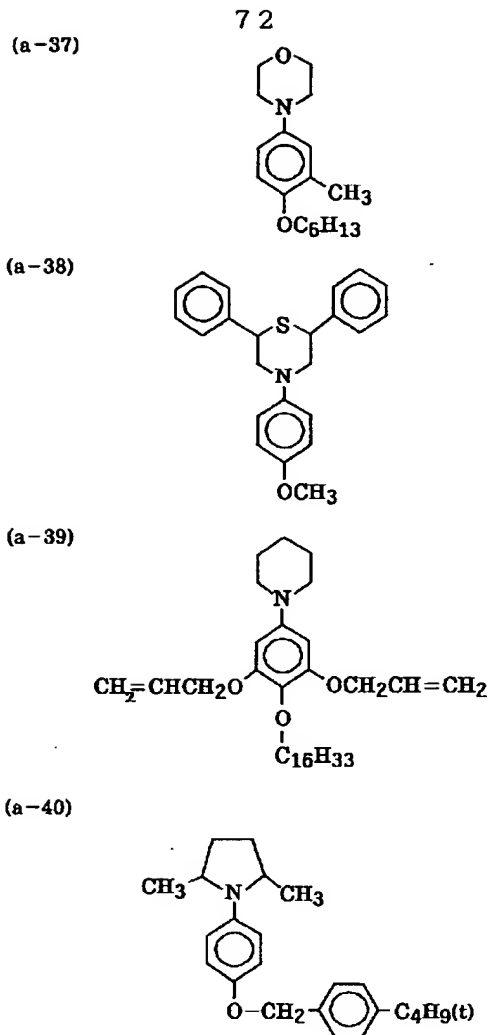


【0103】

【化48】

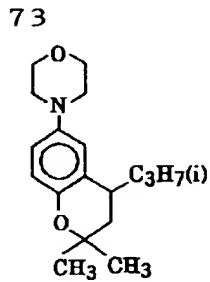


【0104】
【化49】

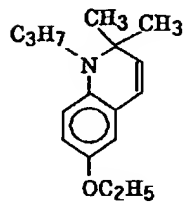


30 【0105】
【化50】

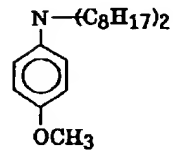
(a-41)



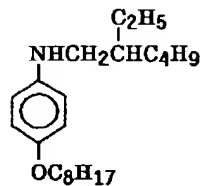
(a-42)



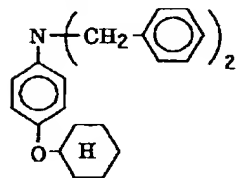
(a-43)



(a-44)



(a-45)

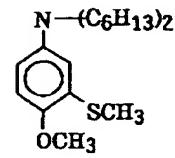


【0106】

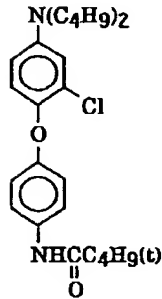
【化51】

(a-46)

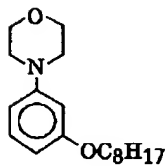
74



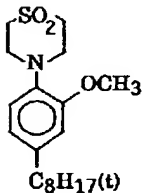
(a-47)



(a-48)



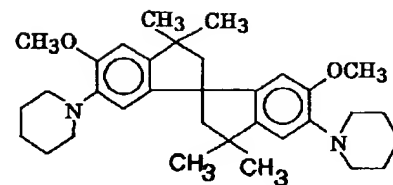
(a-49)



30 【0107】

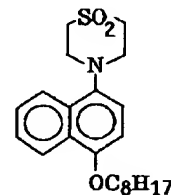
【化52】

(a-50)



(a-51)

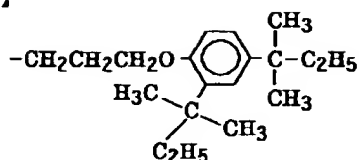
40



【0108】次に一般式〔B〕で表わされる化合物について詳細に説明する。一般式〔B〕において、R_{b1}は水素原子、炭素数1～30の無置換の脂肪族基、(例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-オクタデシル)、炭素数1～30の置換脂肪族基(例えば2-シアノエチル、2-メトキシエチル、下記構造の

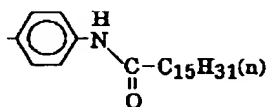
75

基)、
【0109】
【化53】



【0110】炭素数1~30の無置換アリール基(例えばフェニル、ナフチル)、炭素数1~30の置換アリール基(例えば下記構造の基)

【0111】
【化54】



【0112】が好ましい。尚、本明細書における置換基が脂肪族部位を含むとき、特に断りのないかぎり、脂肪族部位は直鎖状でも、分岐鎖状でも環状(例えばシクロアルキル)でもよく、飽和であっても、不飽和(例えばアルケニル)であってもよく、置換されていても、無置換でもよい。上記の中でもR_{b1}は、水素原子が最も好ましい。

【0113】R_{b2}は非金属の置換基を表わす。R_{b2}は、好ましくは、脂肪族基(置換されてもよく炭素数1~30、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、n-ドデシル、n-オクタデシル、シクロヘキシル、1-オクタデセン-8-イル)、アリール基(置換されてもよく、炭素数6~30、例えば、フェニル、ナフチル、p-メトキシフェニル)、アルコキシ基、(置換されてもよく、炭素数1~30、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-オクタデシルオキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(置換されてもよく、炭素数6~30、例えば、フェノキシ、2-ナフトキシ、p-メトキシフェノキシ)、アミノ基(置換されてもよく炭素数0~30、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、ジ-n-ブチルアミノ、ジ-n-オクチルアミノ)、ヒドロキシ基、アシルアミノ基(置換されてもよく、炭素数2~30、例えば、アセチルアミノ、ヒバロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、n-オクタデカノイルアミノ、n-オクタノイルアミノ、n-ヘキサデカノイルアミノ)、スルホニルアミノ基(置換されてもよく、炭素数1~30、例えばメタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、n-ブタンスルホニルアミノ、トルエンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ、p-ドデシルベンゼンスルホニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(置換されてもよく、炭素数2~30、例えばメトキ

76

シカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、イソプロポキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(置換されてもよく、炭素数6~30、フェノキシカルボニルアミノ、p-ドデシルフェノキシカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(置換されてもよく、炭素数1~30、例えば、アミノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ、ジオクチルアミノカルボニルアミノ)、スルホニル基(置換されてもよく炭素数1~30、例えばメタンスルホニル、トルエンスルホニル、ドデシルベンゼンスルホニル)、カルバモイル基(置換されてもよく、炭素数2~30、例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ジ-n-オクチルカルバモイル)、スルファモイル基(置換されてもよく、炭素数1~30、例えば、メチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ジ-n-オクチルスルファモイル)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子、フッ素原子)、アシル基(置換されてもよく、炭素数2~30、例えば、アセチル、ヒバロイル、ベンゾイル、p-オクチルベンゾイル)、アシロキシ基(置換されてもよく、炭素数1~30、例えば、アセチルオキシ、ヒバロイルオキシ、n-オクタデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、スルホン酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、(置換されてもよく、炭素数2~30、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)である。

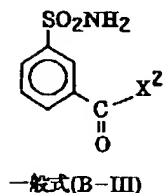
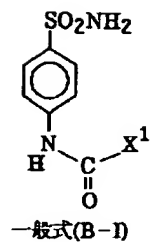
【0114】その中でもR_{b2}は、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基が好ましい。nは0~4の正の整数である。nは好ましくは1又は2である。nは1が最も好ましい。

【0115】一般式〔B〕の好ましい構造は、R_{b1}が水素原子であり、かつR_{b2}がアシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、またはアルコキシカルボニル基であるときであり、nが1又は2である。

【0116】一般式〔B〕で表わされる化合物のなかで特に好ましい構造は、下記一般式〔B-I〕、〔B-II〕、〔B-III〕、〔B-IV〕である。

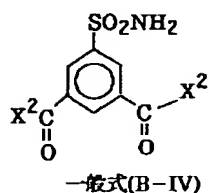
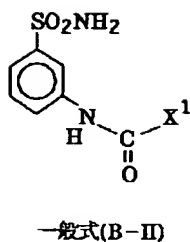
【0117】
【化55】

77



【0118】式〔B-I〕、〔B-II〕中、X¹は、炭素数1～30の置換又は無置換の脂肪族基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリール基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルコキシ基、炭素数2～30の置換又は無置換のアミノ基である。式〔B-III〕、〔B-IV〕中、X²は、炭素数1～30の置換又は無置換のアル*

77



78

*コキシ基である。X¹、X²の具体例として、一般式〔B〕のR_{b2}の説明で述べたものを挙げることができる。

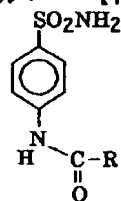
【0119】式〔B-I〕、〔B-II〕で表わされる化合物の中でも、X¹の炭素数の総和が14～30のものが好ましい。式〔B-III〕では、X²の炭素数の総和が14～30のものが好ましい。式〔B-IV〕では、X²の炭素数の総和が6～30のものが好ましい。式〔B-I〕、〔B-II〕、〔B-III〕、〔B-IV〕の中でも、式〔B-I〕の構造が最も好ましい。

【0120】一般式〔B〕で表わされる化合物は特開平6-258803号、同7-138225号、同6-308693号、特願平6-81113号明細書に記載の合成法により容易に合成することができる。

【0121】一般式〔B〕で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらにより限定されるものではない。

【0122】

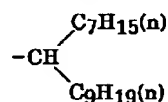
【化56】



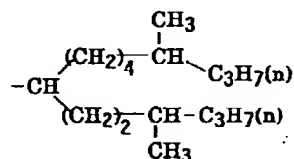
化 合 物

構 造 R

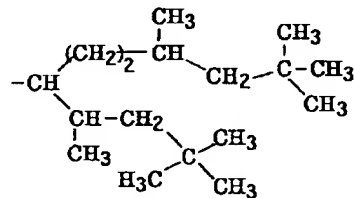
b-1



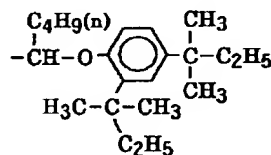
b-2



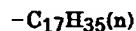
b-3



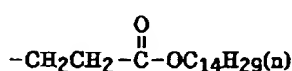
b-4



b-5

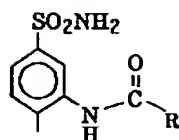


b-6



【0123】

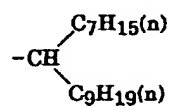
※50※【化57】



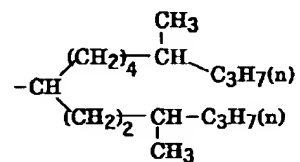
化 合 物

構 造 R

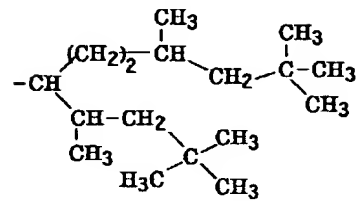
b-7



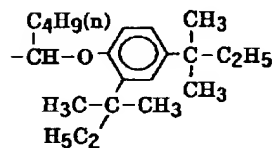
b-8



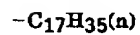
b-9



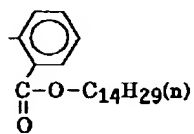
b-10



b-11



b-12

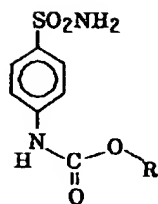


【0124】

* * 【化58】

81

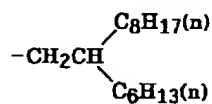
82



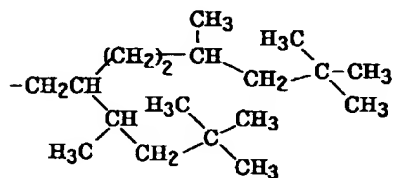
化 合 物

構 造 R

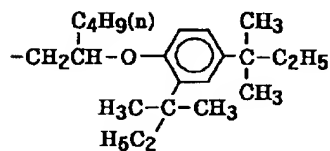
b-13



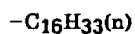
b-14



b-15

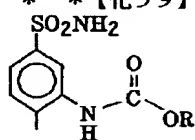


b-16



【0125】

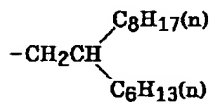
* * 【化59】



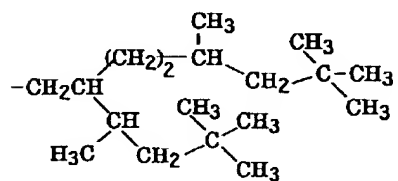
化 合 物

構 造 R

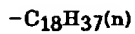
b-17



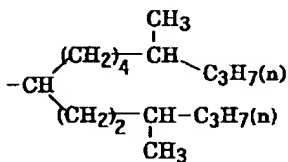
b-18



b-19



b-20

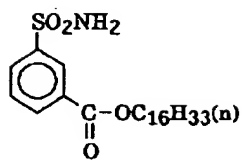


【0126】

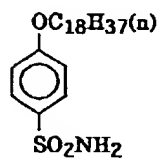
* * 【化60】

83

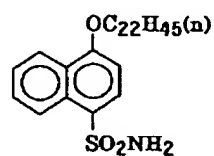
b-21



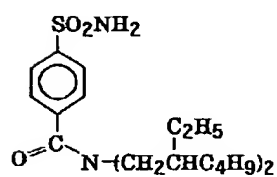
b-23



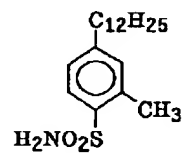
b-25



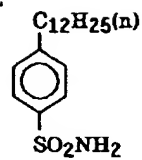
b-27



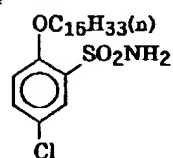
b-29



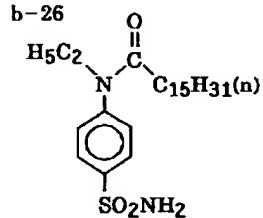
b-22



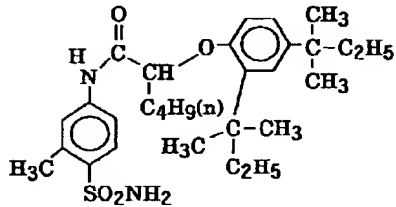
b-24



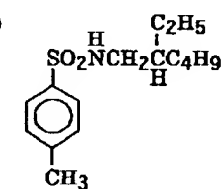
b-26



b-28



b-30

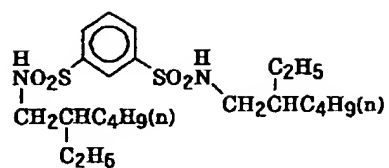


【0127】

* * 【化61】

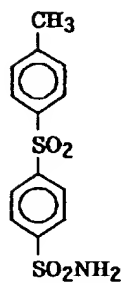
85

b-31



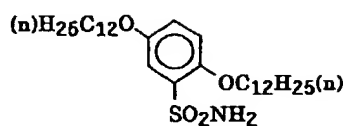
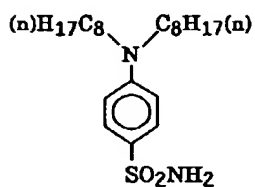
b-32

86



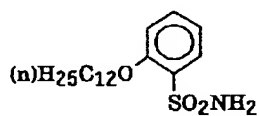
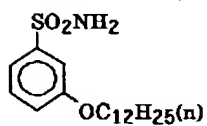
b-33

b-34



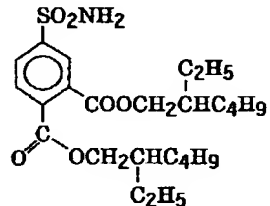
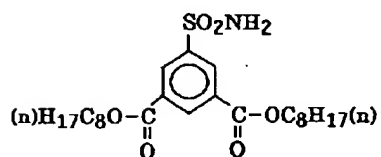
b-35

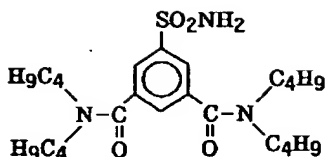
b-36



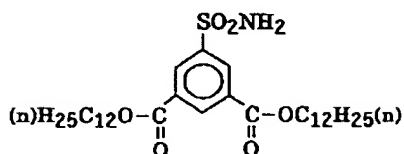
b-37

b-38

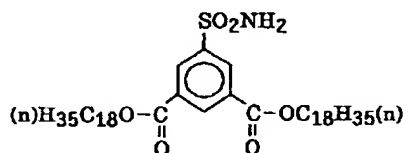


87
b-39

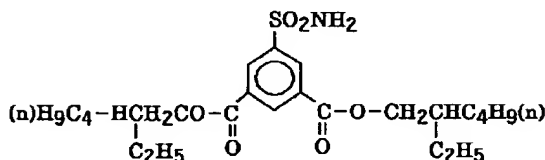
b-41



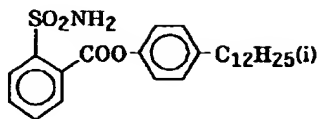
b-42



b-43



b-40



88

【0129】これら画像堅牢性改良に効果を有する一般式〔A〕又は〔B〕で表される化合物は、一般式〔I〕のシアンカブラーに対する添加量として、1～500モル%が好ましく、更に好ましくは2～300モル%、最も好ましくは5～200モル%である。これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもいくつかを併用しても良く、本発明のシアンカブラーと同一ハロゲン化銀乳剤層に添加しても、隣接する層や他の層に添加して用いてもよい。

【0130】本発明のカラー感光材料は、支持体上にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつ塗設して構成される。一般のカラー写真感光材料ではハロゲン化銀乳剤の感光する光と補色の関係にある色素を形成するカラーカブラーを含有させることで減色法の色再現を行なうことができる。一般的なカラー写真感光材料では、ハロゲン化銀乳剤粒子は前述の発色層の順に青感性、緑感性、赤感性の分光増感色素によりそれぞれ分光増感され、また支持体上に前出の順で塗設して構成することができる。しかしながら、これと異なる順序であっても良い。つまり迅速処理の観点から平均粒子サイズの最も大きなハロゲン化銀粒子を含む感光層が最上層にくることが好ましい場合や、光照射下*

*での保存性の観点から、最下層をマゼンタ発色感光層又はシアン発色感光層にすることが好ましい場合もある。また感光層と発色色相とは、上記の対応を持たない構成としても良く、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層用いることもできる。

【0131】本発明に使用する支持体はガラス、紙、プラスチックフィルムなど写真乳剤層を塗布できる支持体ならいかなる支持体でもかまわないが、最も好ましいのは反射型支持体である。本発明で使用する「反射型支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色素画像を鮮明にするものをいい、このような反射型支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する疎水性樹脂を被覆したものや、光反射性物質を分散含有する疎水性樹脂そのものを支持体として用いたものが含まれる。例えばポリエチレン被覆紙、ポリエチレンテレフタレート被覆紙、ポリプロピレン系合成紙、反射層を併設した、あるいは反射性物質を併用する透明支持体、例えばガラス板、ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂等がある。本発明において使用する反射型支持体としては、

耐水性樹脂層で両面を被覆された紙支持体で、耐水性樹脂層の少なくとも一方が白色顔料微粒子を含有するものが好ましい。

【0132】本発明で使用する反射型支持体の耐水性樹脂とは、吸水率(重量%)が0.5以下、好ましくは0.1以下の樹脂で、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン系重合体等のポリオレフィン、ビニールポリマーやそのコポリマー(ポリスチレン、ポリアクリレートやそのコポリマー)やポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート等)やそのコポリマーである。特に好ましくはポリエチレンとポリエステルである。

【0133】ポリエチレンは高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン及びこれらポリエチレンのブレンドを用いることができる。これらポリエチレン樹脂の加工前のメルトフローレート(以下MFRと略す)はJIS K7210の表1の条件4で測定された値で1.2g/10分~12g/10分の範囲が好ましい。ここで言うポリオレフィン樹脂の加工前のMFRとは、ブルーイング剤、白色顔料を練り込む前の樹脂のMFRを示す。

【0134】ポリエステルとしては、ジカルボン酸とジオールから縮合重合によって合成されたポリエステルが好ましく、また好ましいジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。好ましいジオールとしては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物(2,2-ビス(4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル)プロパン)、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらジカルボン酸の単独あるいは混合物と、ジオールの単独あるいは混合物とを縮合重合して得られる種々のポリエステルを使用することができる。中でもジカルボン酸の少なくとも一種はテレフタル酸であることが好ましい。またジカルボン酸成分が、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物(モル比率9:1~2:8)、あるいはテレフタル酸とナフタレンジカルボン酸の混合物(モル比率9:1~2:8)も好ましく用いられる。またジオールとしては、エチレングリコールまたはエチレングリコールを含む混合ジオールを用いることが好ましい。これらの重合体の分子量は30000~50000であることが好ましい。

【0135】またこれらの異なる組成のポリエステルを複数種混合して使用することも好ましく行なわれる。更にこれらポリエステルと他の樹脂との混合物も好ましく使用できる。この混合される他の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリエチレングリコール、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン等のポリエーテル類、ポリエステル系ポリウレ

タン、ポリエーテルポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン等、270~350℃で押し出し可能な樹脂であれば広く選ぶことができる。これらブレンドされる樹脂は1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。例えばポリエチレンテレフタレート90重量%に6重量%のポリエチレンと4重量%のポリプロピレンを混合することなどができる。ポリエステルと他の樹脂との混合比は混合する樹脂の種類によって異なるが、ポリオレフィン類だと重量比でポリエステル/他の樹脂=100/0~80/20が適当である。この範囲を越えると混合樹脂の物性が急激に低下する。ポリオレフィン以外の樹脂の場合、重量比でポリエステル/他の樹脂=100/0~50/50の範囲で混合することができる。

【0136】上記耐水性樹脂と白色顔料の混合比率は重量比で98/2~30/70(耐水性樹脂/白色顔料)、好ましくは95/5~50/50、特に好ましくは90/10~60/40である。白色顔料が2重量%未満では白色度に対する寄与が不十分であり、70重量%を越える場合には写真用支持体としたときの表面の平滑性が不十分であり、光沢度に優れた写真用支持体を得ることができない。

【0137】これらの耐水性樹脂層は2~200 μ mの厚みで基体上に被覆するのが好ましく、更に好ましくは5~80 μ mである。200 μ mより厚くなると樹脂の脆さが強調されてわれを生じる等物性上の問題が出てくる。2 μ mより薄くなると被覆の本来の目的である防水性が損なわれるほか、白色度と表面平滑性を同時に満足することができなくなり、物性的にも柔らかくなりすぎて好ましくない。基体の感光層塗布面側でない面に被覆する樹脂または樹脂組成物の厚みは、5~100 μ mが好ましく、より好ましくは10~50 μ mである。この範囲を越えて厚くなると樹脂の脆さが強調されて、われを生じる等物性上の問題が出てくる。この範囲を下回ると被覆の本来の目的である防水性が損なわれるほか物性的にも柔らかくなりすぎて好ましくない。

【0138】本発明使用の反射支持体においては、感光層塗設側の耐水性樹脂被覆層が白色顔料の含有率の異なる2層以上の耐水性樹脂被覆層からなる反射支持体であることがコスト、支持体の製造適性等の観点からより好ましい場合もある。この場合白色顔料の含有率が異なる耐水性樹脂被覆層のうち、基体に最も近い耐水性樹脂被覆層の白色顔料の含有率が、この層よりも上層にある少なくとも1つの耐水性樹脂被覆層の白色顔料の含有率よりも低いことが好ましい。更に好ましい態様としては、反射支持体の白色顔料の含有率が異なる耐水性樹脂被覆層のうち、感光層に最も近い耐水性樹脂被覆層の白色顔料の含有率が最も高い反射支持体、あるいは反射支持体が少なくとも3層の耐水性樹脂被覆層からなり、その多層耐水性樹脂層の感光層に最も近い耐水性樹脂被覆層と基体に最も近い耐水性樹脂被覆層以外の中間のいずれか

の層における白色顔料の含有率が最も高い反射支持体が挙げられる。

【0139】多層耐水性樹脂層における各層の白色顔料の含有率は0重量%~70重量%、好ましくは0重量%~50重量%、より好ましくは0重量%~40重量%である。またこの多層耐水性樹脂層のうち最も白色顔料の含有率が高い層の含有率は9重量%~70重量%、好ましくは15重量%~50重量%、更に好ましくは20重量%~40重量%である。この層の白色顔料の含有率が9重量%未満だと画像の鮮鋭度が低く、70重量%を越

えると溶融押し出したフィルムの膜割れを生じる。
【0140】また、多層耐水性樹脂層の各層の厚みは、0.5 μ m~50 μ mが好ましい。例えば、2層構成の多層耐水性樹脂層の場合、各層の厚みは0.5 μ m~50 μ mが好ましく、合わせたトータルの膜厚が前記の範囲(2~200 μ m)に入ることが好ましい。3層構成の場合、最上層の膜厚は0.5 μ m~10 μ m、中間層の膜厚は5 μ m~50 μ m、下層(基体に最も近い層)の膜厚は0.5~10 μ mが好ましい。最上層、最下層の膜厚が0.5 μ m以下であると、中間層の高充填化し

た白色顔料の作用によりダイリッスジが発生しやすくなる。一方最上層、最下層、特に最上層の厚みが10 μ m以上になると鮮鋭度を低下させてしまう。
【0141】白色顔料微粒子は反射層中において粒子の集合体等を作らず均一に分散されている事が好ましく、その分布の大きさは単位面積に投影される微粒子の占有面積比率(%)(R_i)を測定して求めることができる。占有面積比率(%)の変動係数は、 R_i の平均値(R)に対する R_i の標準偏差 s の比 s/R によって求めることができる。本発明において、顔料の微粒子の占有面積比率(%)の変動係数は0.15以下、更には0.12以下が好ましい。0.08以下が特に好ましい。

【0142】本発明においては、好ましくは第二種拡散反射性の表面をもつ支持体を用いる。第二種拡散反射性とは、鏡面を有する表面に凹凸を与えて微細な異なった方向を向く鏡面に分割して、分割された微細な表面(鏡面)の向きを分散化させることによって得た拡散反射性のことをいう。第二種拡散反射性の表面の凹凸は、中心面に対する三次元平均粗さが0.1~2 μ m、好ましくは0.1~1.2 μ mである。表面の凹凸の周波数は、粗さ0.1 μ m以上の凹凸について0.1~2000サイクル/mmであることが好ましく、さらに50~600サイクル/mmであることが好ましい。このような支持体の詳細については、特開平2-239244号に記載されている。反射型感光材料において白地を改良するために、前述の耐水性樹脂層や白色顔料含有層に蛍光増白剤を含有させることが好ましい。

【0143】本発明ではハロゲン化銀粒子としては、95モル%以上が塩化銀である塩化銀、塩臭化銀または塩

沃臭化銀粒子を使用することが好ましい。特に、本発明においては現像処理時間を速めるために実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。一方、高照度感度を高める、分光増感感度を高める、あるいは感光材料の経時安定性を高める目的で、特開平3-84545号に記載されているような乳剤表面に0.01~3モル%の沃化銀を含有した高塩化銀粒子が好ましく用いられる場合もある。乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっているとしても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)とそれを取り囲むシェル(殻)〔一層または複数層〕とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子あるいは、粒子内部もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分相接合した構造)の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であっても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであってもよい。

【0144】本発明で使用する高塩化銀乳剤においては臭化銀局在相を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部および/または表面に有する構造のものが好ましい。上記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を超えるものがより好ましい。臭化銀局在相の臭化銀含有率は、X線回折法(例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている。)等を用いて分析することができる。そして、これらの局在相は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げることができる。また、現像処理液の補充量を低減する目的でハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合にはその塩化銀含有率が98モル%~100モル%であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

【0145】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均を

とったもの)は、0.1 μ m~2 μ mが好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0146】写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体のような規則的な(regular)結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な(irregular)結晶形を有するもの、あるいはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また、種々の結晶形を有するものの混合したものからなっても良い。本発明においてはこれらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのが良い。また、これら以外にも平均アスペクト比(円換算直径/厚み)が5以上、好ましくは8以上の平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を越えるような乳剤も好ましく用いることができる。

【0147】本発明に用いる塩(臭)化銀乳剤は、P.Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G.F.Duffin著Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press社刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、及びそれらの組合せなどのいずれの方法を用いても良い。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0148】本発明のハロゲン化銀粒子の局在相またはその基質には、異種金属イオンまたはその錯イオンを含有させることが好ましい。好ましい金属としては周期律表の第VIII族、第IIb族に属する金属イオンあるいは金属錯体、及び鉛イオン、トリウムイオンの中から選ばれる。特に好ましくは周期律表第VIII族金属、即ち、オスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄から選ばれた金属のイオンまたはその錯イオンを単独または組み合わせ用いることができる。更にこれらの金属は、複数種用いてもよい。これらの金属イオンについて更に詳細に説明す

るが、これらに限定されるものではない。

【0149】イリジウムイオン含有化合物は、3価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化第1イリジウム(III)、臭化第1イリジウム(III)、塩化第2イリジウム(IV)、ヘキサクロロイリジウム(III)酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム、ヘキサアンミンイリジウム(IV)塩、トリオキザラトイリジウム(III)塩、トリオキザラトイリジウム(IV)塩、等のハロゲン、アミン類、オキザラト錯塩類が好ましい。白金イオン含有化合物は、2価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化白金(IV)、ヘキサクロロプラチナム(IV)酸カリウム、テトラクロロプラチナム(II)酸、テトラプロモプラチナム(II)酸、テトラキス(チオシアナト)プラチナム(IV)酸ナトリウム、ヘキサアンミンプラチナム(IV)クロライド等が用いられる。

【0150】パラジウムイオン含有化合物は、通常2価または4価の塩または錯塩で、特に錯塩が好ましい。例えば、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム、テトラアンミンパラジウム(II)クロライド、テトラシアノパラジウム(II)酸カリウム等が用いられる。ニッケルイオン含有化合物は、例えば、塩化ニッケル、臭化ニッケル、テトラクロロニッケル(II)酸カリウム、ヘキサアンミンニッケル(II)クロライド、テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム等が用いられる。

【0151】ロジウムイオン含有化合物は通常3価の塩または錯塩が好ましい。例えばヘキサクロロロジウム酸カリウム、ヘキサプロモロジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロロジウム酸アンモニウム等が用いられる。鉄イオン含有化合物は、2価または3価の鉄イオン含有化合物で、好ましくは用いられる濃度範囲で水溶性をもつ鉄塩または鉄錯塩である。特に好ましくは、ハロゲン化銀粒子に含有させやすい鉄錯塩である。例えば塩化第一鉄、塩化第二鉄、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、チオシアン化第一鉄、チオシアン化第二鉄、ヘキサシアノ鉄(II)錯塩、ヘキサシアノ鉄(III)錯塩、チオシアン酸第一鉄錯塩やチオシアン酸第二鉄錯塩などがある。また、欧州特許EP0,336,426A号に記載されているような少なくとも4つのシアン配位子を有する6配位金属錯体も好ましく用いられる。

【0152】上記の金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中、あるいは予め金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、本発明で用いられる金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成

中、粒子形成直後のいずれかで行うことができる。これは、金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。

【0153】本発明の好ましい態様としては、用いる金属イオン提供化合物のうち50モル%以上（好ましくは80モル%以上）が、ハロゲン化銀粒子表面から粒子体積の45%以下に相当するまでの表面層に局在しているのが好ましい。この表面層の体積は、好ましくは30%以下であり、更に好ましくは20%以下である。表面層ができるだけ小さい体積である（薄い）と、内部感度上昇を抑え、高感度を得るのに有利である。こうしたハロゲン化銀粒子の表面層に集中させて金属イオン提供化合物を含有せしめるには、表面層を除いた部分のハロゲン化銀粒子コアを形成した後、表面層を形成するための水溶性銀塩溶液とハロゲン化物水溶液の添加に合わせて金属イオン提供化合物を供給することで行うことができる。

【0154】本発明のハロゲン化銀粒子には、臭化銀富有相を付与することが好ましく、本発明のハロゲン化銀粒子の臭化銀富有相は、粒子頂点近傍に、臭化銀富有相中の全臭化銀含有率において、少なくとも10モル%以上の局在相をエピタキシャル成長させることが好ましい。本発明における「頂点の近傍」とは、好ましく投影された立方体や立方体に準ずる正常晶塩臭化銀粒子の面積と同一面積の円の直径の1/3、より好ましくは、1/5の長さを一辺とし、粒子の頂点（立方体もしくは、立方体とみなした正常晶粒子の稜の交点）をその1つの角とする正方形の面積内である。臭化銀富有層の臭化銀含有率は合計で10モル%以上であることが好ましいが、臭化銀含有率が高すぎると感光材料に圧力が加えられたときに減感を引き起こしたり、処理液の組成の変動によって感度、階調が大きく変化してしまうなどの写真感光材料にとって好ましくない特性が付与されてしまう場合がある。臭化銀富有層の臭化銀含有率は、これらの点を考慮に入れて、10～60モル%の範囲が好ましく、20～50モル%の範囲が最も好ましい。臭化銀含有率の高い局在相の臭化銀含有率は、X線回折法（例えば、日本化学会編「新実験化学講座6、構造解析」丸善に記載されている）などを用いて分析することができる。臭化銀富有層は、本発明のハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1～5モル%の銀から構成されていることが好ましく、0.3～4モル%の銀から構成されていることが更に好ましい。

【0155】本発明におけるハロゲン化銀乳剤の調製工程は、一般によく知られているように、水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化物の反応によるハロゲン化銀粒子形成工程、脱塩工程および化学熟成工程よりなる。本発明における臭化銀富有相の付与は前記工程のうち化学熟成工程より前であることが好ましく、さらには、脱塩工程より前であることが好ましく、特に粒子形成に引き続いて行

われることが好ましい。本発明の臭化銀富有相中に IrCl_6^{2-} 等の金属錯イオンを含有させることが好ましい。また、ハロゲン化銀乳剤粒子の臭化銀富有相にイリジウム化合物を含有させる場合、該富有相は、ハロゲン化銀粒子調製時に添加する全イリジウムの少なくとも50モル%とともに沈積されることが好ましい。富有相が、添加する全イリジウムの少なくとも80モル%とともに沈積されることが更に好ましく、添加する全イリジウムと共に沈積されることが最も好ましい。ここで該富有相をイリジウムとともに沈積するとは、富有相を形成するための銀あるいはハロゲンの供給と同時に、供給の直前、または供給の直後にイリジウム化合物を供給することを行う。ハロゲン化銀宿主粒子よりも平均粒径が小さく、しかも臭化銀含有率が高いハロゲン化銀微粒子を混合した後、熟成することによって、臭化銀富有相を形成する場合、臭化銀含有率が高いハロゲン化銀微粒子に予めイリジウム塩を含有させておくことが好ましい。

【0156】これらの金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中またはその他の水溶液中、あるいはあらかじめ金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子の局在相および/またはその他の粒子部分（基質）に含有せしめる。

【0157】本発明で用いられる金属イオンを乳剤粒子中に含有させるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかでおこなうことができる。これは金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感及び分光増感を施される。化学増感法については、カルコゲン増感剤を使用した化学増感（具体的には不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感あるいはセレン化合物によるセレン増感、テルル化合物によるテルル増感があげられる。）、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感などを単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0158】本発明の感光材料の構成の効果は、金増感された高塩化銀乳剤を用いた際より顕著である。本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤である。

【0159】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載の

ものが好ましく用いられる。更に欧州特許第0,447,647号に記載されるアリアルアミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物(該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ)も好ましく用いられる。

【0160】分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F.X.Harmer著Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄~第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0161】本発明の感光材料において赤外域を効率よく分光増感する場合、特開平3-15049号12頁左上欄~21頁左下欄、あるいは特開平3-20730号4頁左下欄~15頁左下欄、欧州特許第0,420,011号4頁21行~6頁54行、欧州特許第0,420,012号4頁12行~10頁33行、欧州特許第0,443,466号、米国特許第4,975,362号に記載の増感色素が好ましく使用される。

【0162】これら分光増感色素をハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤へ添加してもよい。また、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22089号等に記載のように酸または塩基を共存させて水溶液としたり、米国特許第3,822,135号、同4,006,025号等に記載のように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤へ添加してもよい。また、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解したのち、水または親水性コロイドに分散したものを乳剤に添加してもよい。特開昭53-102733号、同58-105141号に記載のように親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳剤に添加してもよい。乳剤中に添加する時期としては、これまで有用であると知られている乳剤調製のいかなる段階であってもよい。つまりハロゲン化銀乳剤の粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後から水洗工程に入る前、化学増感前、化学増感中、化学増感直後から乳剤を冷却固化するまで、塗布液調製時、のいずれから選ぶことができる。もっとも普通には化学増感の完了後、塗

布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時に添加し分光増感を化学増感と同時にこなうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立ってこなうこともでき、またハロゲン化銀粒子沈殿生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第4,225,666号に教示されているように分光増感色素を分けて添加すること、すなわち一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号に教示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。この中で特に乳剤の水洗工程前或いは化学増感前に増感色素を添加することが好ましい。

【0163】これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり 0.5×10^{-6} モル~ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル~ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。本発明において、特に赤域から赤外域に分光増感感度を有する増感色素を使用する場合、特開平2-157749号13頁右下欄~22頁右下欄記載の化合物を併用することが好ましい。これらの化合物を使用することで、特異的に感光材料の保存性及び処理の安定性、強色増感効果を高めることができる。なかでも同特許中の一般式(IV)、(V)および(VI)の化合物を併用して使用することが特に好ましい。これらの化合物はハロゲン化銀1モル当たり 0.5×10^{-5} モル~ 5.0×10^{-2} モル、好ましくは 5.0×10^{-5} モル~ 5.0×10^{-3} モルの量が用いられ、増感色素1モルあたり0.1倍~10000倍、好ましくは0.5倍~5000倍の範囲に有利な使用量がある。

【0164】本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、CRTやカラー液晶ディスプレイ上の光画像情報をそのまま露光の光源としたり、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発生光源(SHG)、等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが望ましい。特に走査露光を行うことで、本発明の感光材料を用いた際の処理安定性の効果が顕著に発揮される。

【0165】本発明において走査露光は、ラスト間の重

なり幅が実効ビーム径の5%~95%、好ましくは15%~85%、最も好ましくは20%~80%である走査露光が好ましい。ここで、実効ビーム径とは、特開平5-19423号4頁左下の記載と全く同様の方法で求める。すなわち、用いる感光材料に対して、形成する画像の中の最高発色濃度を与えるに足るレーザー光強度の50%の出力のレーザー光のビームを用いて一本の線分を露光し、発色現像処理を施して線状の発色像を得る。この発色像をマイクロ濃度計をもちいて該線分の垂直方向に濃度プロファイルを測定する。このプロファイルの最高濃度 D_{max} の1/5に対応する濃度 $D_{1/5}$ の線幅をもって実効ビーム径とする。

【0166】走査露光における実効ビーム径は、目的とする出力画像の画素密度から決定することができるが、ビクトリアル画像として好ましい画素密度は、一般に50dpi~2000dpiの範囲とされている。これを画素の大きさに換算すると約110~500 μm となる。原理的には、実効ビーム径より精細なパターンを書き込むことはできないが、画素の大きさよりも大きい実効ビーム径を用いることも可能である。本発明において好ましく用いられる実効ビーム径は5~200 μm 、より好ましくは10~100 μm である。

【0167】上述したように本発明における走査ピッチとは、ビームが露光される感光材料の面上を走査する前述したラスタの間隔で定義される。本発明においては、実効ビーム径が画像走査ピッチよりも大きいことが必要となる。具体的には、下記数式において、ラスタ間重なりが本発明の範囲を満足する。

L : 重なり幅、 d : 実効ビーム径、 p : 走査ピッチ

$$L = d - p$$

上記式により、本発明の走査ピッチは0.25 μm ~190 μm が好ましく、2 μm ~80 μm が最も好ましい。

【0168】本発明のビーム走査は、感光材料を円筒形のドラムに巻き付け、これを高速で回転することで主走査をおこない、光源光を円筒の軸方向に徐々に移動させることで副走査を行う方法所謂ドラムスキャンでもおこなうことができるが、光源光のビームを高速で回転する多面体状の鏡面(ポリゴンミラーに)入射させることで主走査を行い、これと垂直な方向に感光材料を移動させることで副走査を行う方法がより好ましい。ポリゴンミラーの面数は、特に制限はないが、2~36面が好ましく、なかでも6~14面が好ましい。ポリゴンミラーの安定な回転数としては4000~36000rpmの範囲が好ましい。この回転数に鏡面の面数を乗じると時間当たりの走査本数が算出できる。

【0169】本発明における光ビームを発生する手段としては、公知の各種光源を用いることができるが、本発明は半導体レーザー、ガスレーザー、発光ダイオード等の高照度光源を用いた場合に顕著な効果がある。また、

システムをよりコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源にもちいた固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた第2高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く、安定性が高い装置を設計するためには、半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0170】本発明における光ビームの波長は、感光材料の分光極大により、任意に設定できる。また、本発明における1画素当たりの露光時間としては 10^{-4} 秒以下が好ましく、 10^{-6} 秒以下がより好ましい。

【0171】前記した走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大は、使用する走査露光光源の波長により設定することができる。感光材料のハンドリング性や一般の感光材料との共用性から、本発明の感光材料の分光感度極大は、青、緑、赤の可視領域にすることが特に好ましい。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの領域に持たせることが可能である。装置を安価で安定性の高い、コンパクトなものにするために光源として半導体レーザーを使用するためには、少なくとも2層が670nm以上に分光感度極大を有していることが好ましい。これは、入手可能な安価で、安定なIII-V族半導体レーザーの発光波長域が現在赤から赤外領域にしかないためである。しかしながら、実験室レベルでは、緑や青域のII-VI族半導体レーザーの発振が確認されており、半導体レーザーの製造技術が発達すればこれらの半導体レーザーを安価に安定に使用することができるであろうことは十分に予想される。このような場合、少なくとも2層が670nm以上に分光感度極大を有する必要性は小さくなる。その他、走査露光方法の詳細については特開平5-232645号等に記載されている。

【0172】本発明に係わる感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許第0,337,490A2号明細書の第27~76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール染料、シアニン染料)を添加することが好ましい。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、欧州特許第0,539,978A1号、特開平5-127325号、特開平5-127324号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0173】本発明においては、水溶性染料の代わりあ

101

るいは水溶性染料と併用して処理で脱色可能な着色層が用いてもよい。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていても良い。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nmから700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0174】着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号、同3,459,563号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0175】本発明に係わる感光材料に用いることので

102

きる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、カルシウム含有量が800ppm以下、より好ましくは200ppm以下の低カルシウムゼラチンを用いることが好ましい。また、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防微剤を添加するのが好ましい。

【0176】本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

【0177】露光済みの感光材料は慣用のカラー現像処理が施されうる。カラー現像の後には、脱銀処理される。脱銀処理は、漂白処理と定着処理を個別に行われてもよいし、同時に行われてもよい（漂白定着処理）。本発明における脱銀処理工程の態様は、迅速処理の目的からカラー現像後、漂白定着処理するのが好ましい。特に前記高塩化銀乳剤が用いられる場合には、漂白液のpHは脱銀促進等の目的から約6.5以下が好ましく、より好ましくは、約6.0以下、更には、約5.5以下が好ましい。更に、迅速の処理化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着液で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、また漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。

【0178】本発明に係わる感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感材を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、下記の特許公報、特に欧州特許第0,355,660A2号（特開平2-139544号）明細書に記載されているものが好ましく用いられる。

【0179】

【表1】

表 1

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
ハロゲン化銀乳剤	10頁右上欄6行目～ 12頁左下欄5行目と 12頁右下欄下から4行目～ 13頁左上欄17行目	28頁右上欄16行目～ 29頁右下欄11行目と 30頁2行目～5行目	45頁53行目～47頁3行目と 47頁20行目～22行目
ハロゲン化銀溶剤	12頁左下欄6行目～14行目と 13頁左上欄下から3行目～ 18頁左下欄の末行目	—	—
化学増感剤	12頁左下欄下から3行目～ 右下欄下から5行目と 18頁右下欄1行目～ 22頁右上欄下から9行目	29頁右下欄12行目～ 末行目	47頁4行目～9行目
分光増感剤 (分光増感法)	22頁右上欄下から8行目～ 38頁末行目	30頁左上欄1行目～ 13行目	47頁10行目～15行目
乳剤安定剤	39頁左上欄1行目～ 72頁右上欄末行目	30頁左上欄14行目～ 右上欄1行目	47頁16行目～19行目
現像促進剤	72頁左下欄1行目～ 91頁右上欄3行目	—	—

【0180】

20【表2】

表 2

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
カラーカプラー (シアン、マゼンタ、 イエローカプラー)	91頁右上欄4行目～ 121頁左上欄6行目	3頁右上欄14行目～ 18頁左上欄末行目と 30頁右上欄6行目～ 35頁右下欄11行目	4頁15行目～27行目、 5頁30行目～28頁末行目、 45頁29行目～31行目、 47頁23行目～63頁50行目
発色増強剤	121頁左上欄7行目～ 125頁右上欄1行目	—	—
紫外線吸収剤	125頁右上欄2行目～ 127頁左下欄末行目	37頁右下欄14行目～ 38頁左上欄11行目	65頁22行目～31行目
退色防止剤 (画像安定化剤)	127頁右下欄1行目～ 137頁左下欄8行目	36頁右上欄12行目～ 37頁左上欄19行目	4頁30行目～5頁23行目、 29頁1行目～45頁25行目、 45頁33行目～40行目、 65頁2行目～21行目
高沸点および/または 低沸点有機溶媒	137頁左下欄9行目～ 144頁右上欄末行目	35頁右下欄14行目～ 36頁左上欄下から 4行目	64頁1行目～51行目
写真用添加剤の分散法	144頁左下欄1行目～ 146頁右上欄7行目	27頁右下欄10行目～ 28頁左上欄末行目と 35頁右下欄12行目～ 36頁右上欄7行目	63頁51行目～64頁56行目

【0181】

※ ※【表3】

表 3

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
硬 膜 剤	146頁右上欄8行目～ 155頁左下欄4行目	—	—
現像主薬プレカーサー	155頁左下欄5行目～ 155頁右下欄2行目	—	—
現像抑制剤放出化合物	155頁右下欄3行目～9行目	—	—
支 持 体	155頁右下欄19行目～ 156頁左上欄14行目	38頁右上欄18行目～ 39頁左上欄3行目	66頁29行目～67頁13行目
感 材 層 構 成	156頁左上欄15行目～ 156頁右下欄14行目	28頁右上欄1行目～ 15行目	45頁41行目～52行目
染 料	156頁右下欄15行目～ 184頁右下欄末行目	38頁左上欄12行目～ 右上欄7行目	66頁18行目～22行目
混 色 防 止 剤	185頁左上欄1行目～ 188頁右下欄3行目	36頁右上欄8行目～ 11行目	64頁57行目～65頁1行目
階 調 調 節 剤	188頁右下欄4行目～8行目	—	—
ス テ イ ン 防 止 剤	188頁右下欄9行目～ 193頁右下欄10行目	37頁左上欄末行目～ 右下欄13行目	65頁32行目～66頁17行目

【0182】

* * 【表4】

表 4

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
界 面 活 性 剤	201頁左下欄1行目～ 210頁右上欄末行目	18頁右上欄1行目～ 24頁右下欄末行目と 27頁左下欄下から 10行目～右下欄9行目	—
含 弗 素 化 合 物 (帯電防止剤、塗布助 剤、潤滑剤、接着防 止剤などとして)	210頁左下欄1行目～ 222頁左下欄5行目	25頁左上欄1行目～ 27頁右下欄9行目	—
バ イ ン ダ ー (親水性コロイド)	222頁左下欄6行目～ 225頁左上欄末行目	38頁右上欄8行目～ 18行目	66頁23行目～28行目
増 粘 剤	225頁右上欄1行目～ 227頁右上欄2行目	—	—
帯 電 防 止 剤	227頁右上欄3行目～ 230頁左上欄1行目	—	—
ポリマーラテックス	230頁左上欄2行目～ 239頁末行目	—	—
マ ッ ト 剤	240頁左上欄1行目～ 240頁右上欄末行目	—	—

【0183】

※ ※ 【表5】

表 5

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
写 真 処 理 法 (処理工程や添加剤など)	3頁右上欄7行目～ 10頁右上欄5行目	39頁左上欄4行目～ 42頁左上欄末行目	67頁14行目～ 69頁28行目

注) 特開昭62-215272号の引用箇所には、この公報の末尾に掲載された昭和62年3月16日付の手続補正書により補正された内容も含む。

【0184】シアン、マゼンタ、またはイエローカブラーは前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（または不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かし親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0185】本発明に係わる感光材料には、カブラーと共に欧州特許第0,277,589A2号明細書に記載のような色像保存性改良化合物を使用することが好ましい。特にピラゾロアゾールカブラー、イエローカブラーとの併用が好ましい。

【0186】即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する前記欧州特許明細書中の化合物および／または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する上記欧州特許明細書中の化合物を同時または単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカブラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。本発明で用いられるマゼンタカブラーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカブラー、ピラゾロアゾール型カブラーが挙げられる。5-ピラゾロン系マゼンタカブラーとしては、国際公開WO92/18901号、同WO92/18902号と同WO92/18903号に記載のアリールチオ離脱の5-ピラゾロン系マゼンタカブラーが画像保存性や処理による画質の変動が少ない点で好ましい。

【0187】また、ピラゾロアゾール型カブラーとしては、色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2,3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカブラー、特開昭61-6524*50

*6号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカブラーや欧州特許第226,849A号や同第294,785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロアゾールカブラーの使用が好ましい。

【0188】本発明で用いられるイエローカブラーとしては、公知のアシルアセトアニリド型カブラーが好ましく使用されるが、中でも、アニリド環のオルト位にハロゲン原子またはアルコキシ基を持つピバロイルアセトアニリド型カブラー、欧州特許第0,447,969A号、特開平5-107701号、特開平5-113642号等に記載のアシル基が1位置換のシクロアルカンカルボニル基であるアシルアセトアニリド型カブラー、欧州特許第0,482,552A号、同0,524,540A号等に記載のマロンジアニリド型カブラーが好ましく用いられる。

【0189】本発明のカラー感材の処理方法としては、上記表中記載の方法以外に、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目及び特開平4-97355号5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材及び処理方法が好ましい。

【0190】

【実施例】以下本発明を実施例により例証する。

【0191】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面にコロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、更に、種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の多層カラー印画紙101を作製した。

【0192】塗布液は下記のようにして調製した。

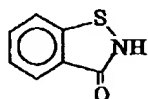
第五層塗布液の調製

一般式〔I〕のシアンカブラー（例示化合物1）10gを、溶媒（Solvr-8）30g及び酢酸エチル50mlに溶解し、この溶液を界面活性剤（Cpd-12）1.2gを含む12%ゼラチン水溶液400gに乳化分散させて平均粒子サイズが0.18μmの乳化物Cを調製した。一方、塩臭化銀乳剤C（立方体、平均粒子サイズ0.50μmの大サイズ乳剤Cと0.41μmの小サイズ乳剤Cとの1:4混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒

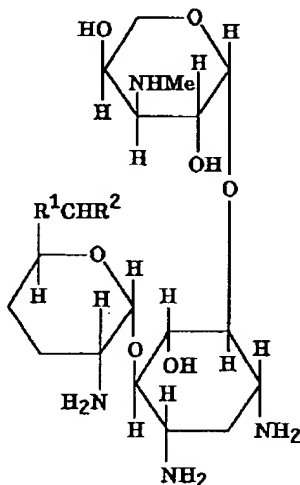
109

子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には、下記に示す赤感性増感色素G、Hを銀1モル当たり大サイズ乳剤Cに対しては、それぞれ 5.0×10^{-5} モル、また、小サイズ乳剤Cに対しては、それぞれ 8.0×10^{-5} モル添加した。更に、添加剤Xをハロゲン化銀1モル当たり、 2.6×10^{-3} 添加した。この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤を添加して最適に行われた。前記の乳化分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Cとを混合溶解し、以下に示す組成となるように第五層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。

(AS-1) 防腐剤

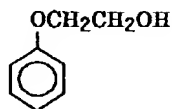


(AS-3) 防腐剤



a, b, c, dの1:1:1:1の混合物(重合比)

(AS-4) 防腐剤



【0195】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

青感性乳剤層

【0196】

【化64】

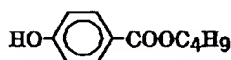
110

*【0193】第一層から第七層用の塗布液も第五層塗布液と同様の方法で調製した。これらの塗布液は調製後15分で塗布した。各層のゼラチン硬膜剤としては1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層に下記の防腐剤AS-1、AS-2、AS-3及びAS-4をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 6.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

【0194】

【化63】

(AS-2) 防腐剤

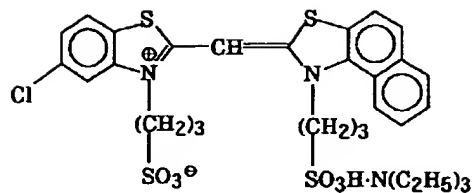


	R ¹	R ²
a	-Me	-NHMe
b	-Me	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHMe

(57)

特開平9-288337

111
増感色素A



112

【0197】(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、それぞれ 1.4×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ 1.7×10^{-4} モル添加した。)

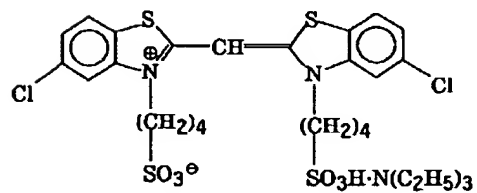
緑感性乳剤層

【0198】

【化65】

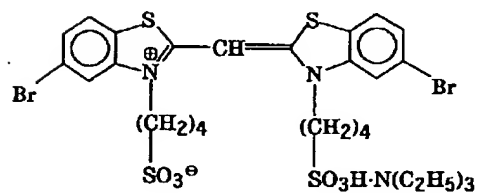
10

増感色素B

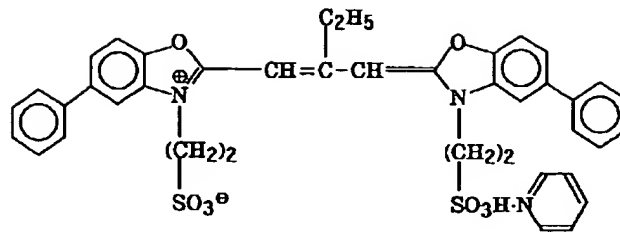


20

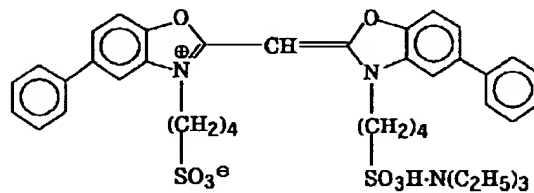
増感色素C



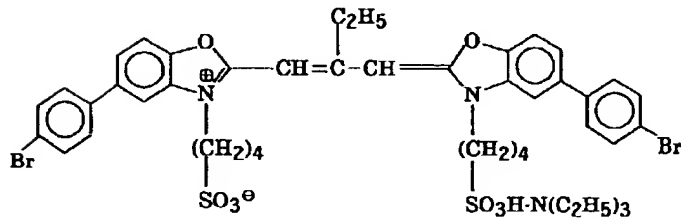
増感色素D



増感色素E



増感色素F



【0199】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、 3.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲ*

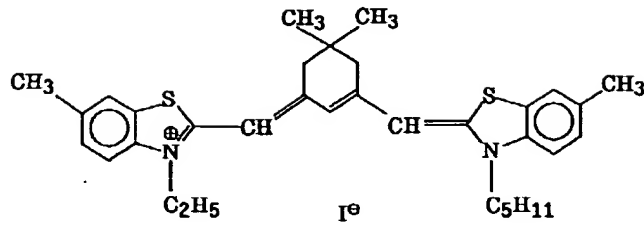
30*ン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、 2.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)

赤感性乳剤層

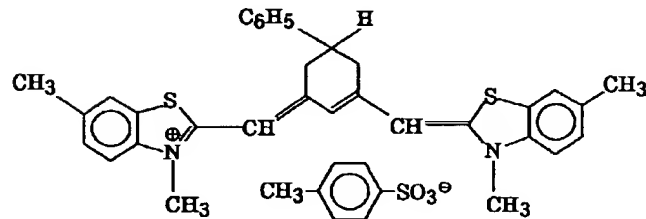
【0200】

【化66】

増感色素G



増感色素H

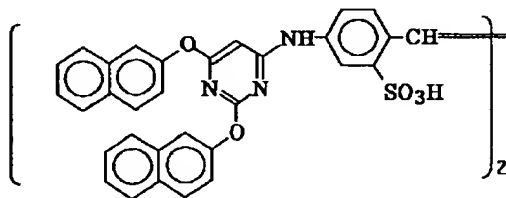


【0201】(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては、それぞれ 5.0×10^{-5} モル、また、小サイズ乳剤に対しては、それぞれ 8.0×10^{-5} モル添加した。更に、下記の化合物(添加剤X)を赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 2.6×10^{-3} モル添加した。

【0202】

【化67】

添加剤X



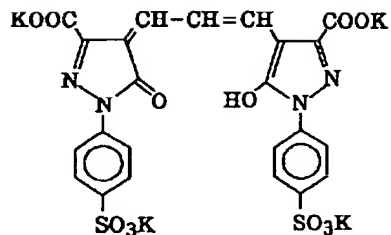
20* 【0203】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり 3.3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モル及び 5.9×10^{-4} モル添加した。更に、第二層、第四層、第六層及び第七層にもそれぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるよう添加した。

【0204】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モルと 2×10^{-4} モル添加した。またイラジエーション防止水溶性染料として、下記に示す化合物を第二、第四および第六層に分割して添加した。

【0205】

* 【化68】

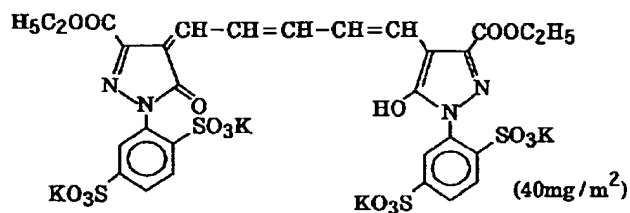
117



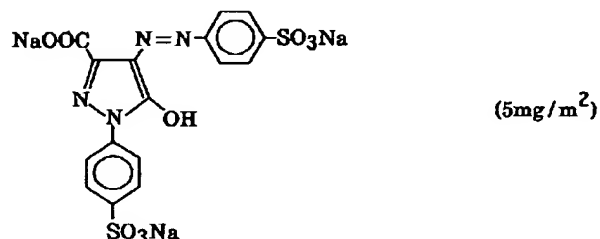
118

(10mg/m²)

及び

(40mg/m²)

及び

(5mg/m²)

【0206】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。
支持体

*ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂含有率15重量%)と青味染料(群青)を含む〕

* 【0207】

第一層(青感性乳剤層)

塩化銀乳剤A(立方体、平均粒子サイズ0.88μmの大サイズ乳剤Aと0.70μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

ゼラチン	0.26
イエローカブラー(E x Y)	1.4
色像安定剤(Cpd-1)	0.64
色像安定剤(Cpd-2)	0.078
色像安定剤(Cpd-3)	0.038
色像安定剤(Cpd-5)	0.085
色像安定剤(Cpd-9)	0.020
溶媒(Solv-1)	0.0050
溶媒(Solv-6)	0.11
	0.11

【0208】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	1.0
混色防止剤(Cpd-4)	0.11
溶媒(Solv-1)	0.065
溶媒(Solv-2)	0.22
溶媒(Solv-3)	0.80

119

溶媒 (Sol v-7)	0.10
紫外線吸収剤 (UV-B)	0.070

【0209】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ0.55 μ mの大サイズ乳剤Bと0.39 μ mの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.7モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

ゼラチン	0.11
マゼンタカプラー (ExM)	1.3
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.13
色像安定剤 (Cpd-2)	0.12
色像安定剤 (Cpd-5)	0.010
色像安定剤 (Cpd-6)	0.020
色像安定剤 (Cpd-7)	0.010
色像安定剤 (Cpd-7)	0.080
色像安定剤 (Cpd-8)	0.030
色像安定剤 (Cpd-10)	0.0020
溶媒 (Sol v-3)	0.15
溶媒 (Sol v-4)	0.22
溶媒 (Sol v-5)	0.11

【0210】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	1.0
混色防止剤 (Cpd-4)	0.11
溶媒 (Sol v-1)	0.065
溶媒 (Sol v-2)	0.22
溶媒 (Sol v-3)	0.80
溶媒 (Sol v-7)	0.10
紫外線吸収剤 (UV-B)	0.070

【0211】

30

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ0.50 μ mの大サイズ乳剤と、0.41 μ mの小サイズ乳剤との1:4混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11、各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

ゼラチン	0.085
ゼラチン	0.99
界面活性剤 (Cpd-12)	0.006
一般式〔I〕のシアンカプラー (例示化合物1)	0.15
溶媒 (Sol v-8)	0.45

【0212】

40

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.63
紫外線吸収剤 (UV-C)	0.35
色像安定剤 (Cpd-7)	0.050
溶媒 (Sol v-9)	0.050

【0213】

第七層 (保護層)

酸処理ゼラチン	1.0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.043

(62)

特開平9-288337

121

122

流動パラフィン

0.018

界面活性剤 (Cpd-11)

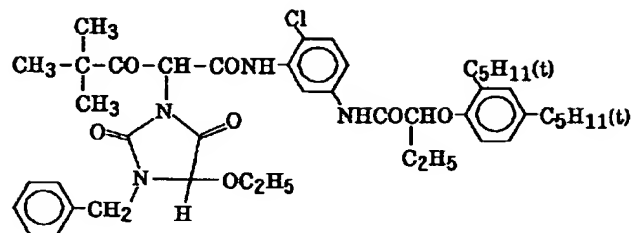
0.026

【0214】

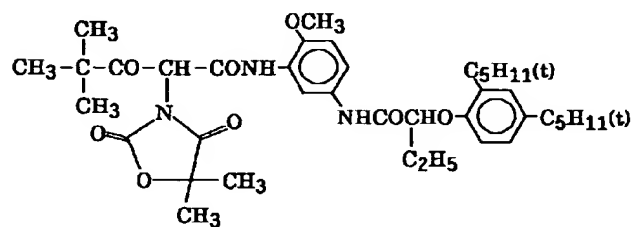
* * 【化69】

(ExY)イエローカブラー

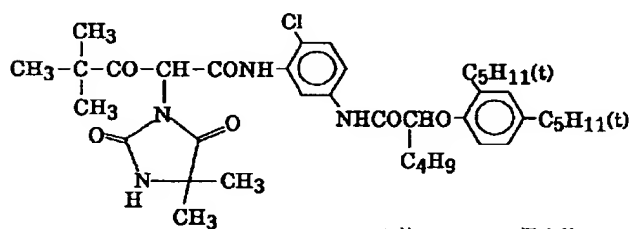
(ExY-1)



(ExY-2)



(ExY-3)



(モル比1:1:1)の混合物

【0215】

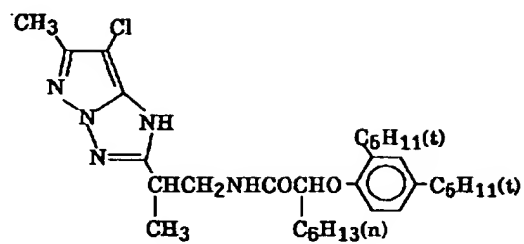
※ ※ 【化70】

123

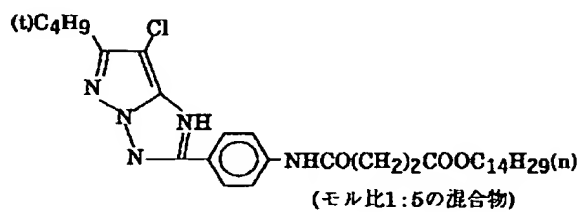
124

(ExM)マゼンタカブラー

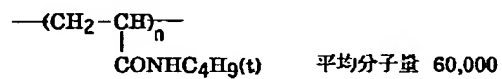
(ExM-1)



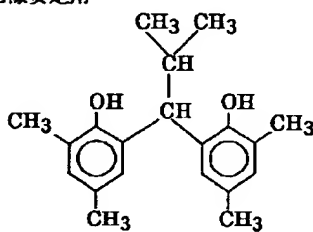
(ExM-2)



(Cpd-1) 色像安定剤



(Cpd-2) 色像安定剤



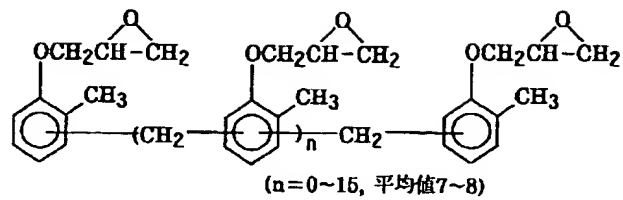
【0216】

* * 【化71】

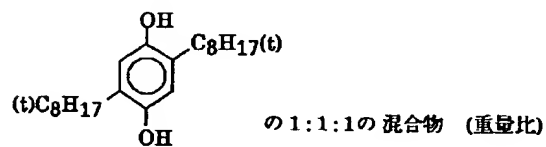
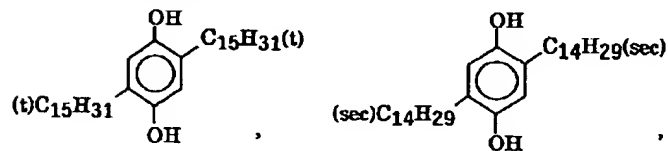
125

(Cpd-3) 色像安定剤

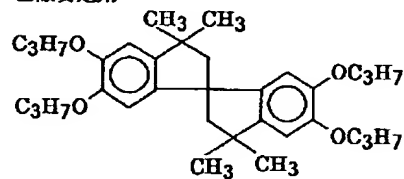
126



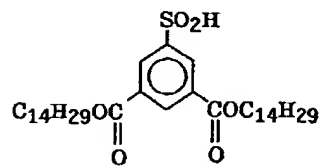
(Cpd-4) 混色防止剤



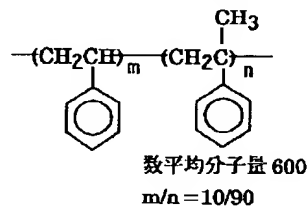
(Cpd-5) 色像安定剤



(Cpd-6) 色像安定剤



(Cpd-7) 色像安定剤

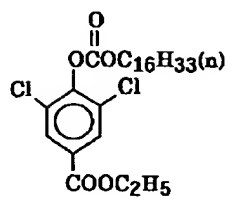


【0217】

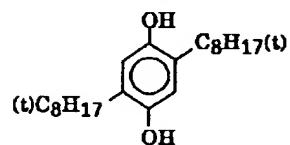
* * 【化72】

127

(Cpd-8) 色像安定剤

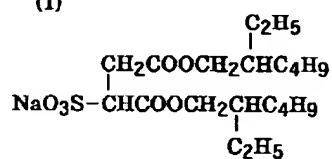


(Cpd-10) 色像安定剤

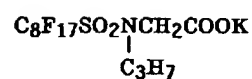


(Cpd-11) 界面活性剤

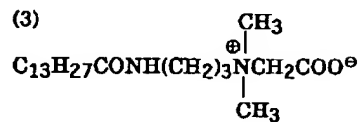
(1)



(2)



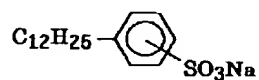
(3)



(1), (2), (3)の3:1:3の混合物(重量比)

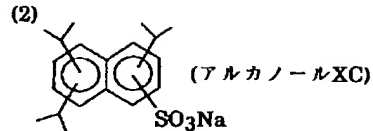
(Cpd-12) 界面活性剤

(1)



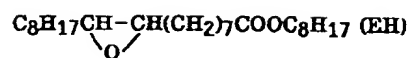
(1)と(2)の1:1混合物

(2)

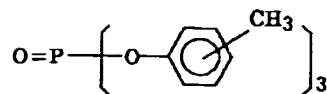


* * 【化73】

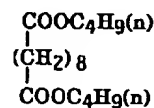
129
(Solv-1) 溶媒



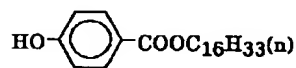
(Solv-3) 溶媒



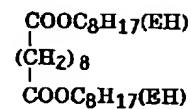
(Solv-5) 溶媒



(Solv-7) 溶媒



(Solv-9) 溶媒

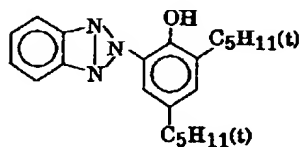


【0219】

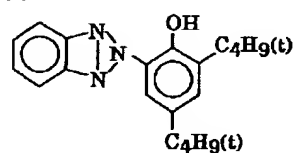
(UV-A) 紫外線吸収剤

* * 【化74】

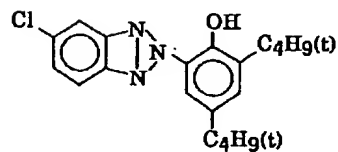
(1)



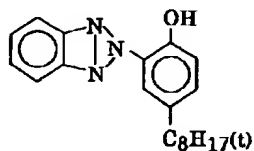
(2)



(3)



(4)



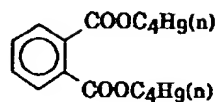
(1)、(2)、(3)、(4)の5:2:2:1の混合物 (重量比)

【0220】

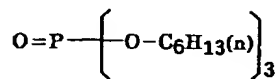
※ ※ 【化75】

130

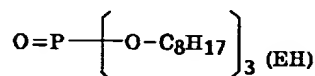
(Solv-2) 溶媒



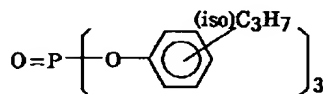
(Solv-4) 溶媒



(Solv-6) 溶媒



(Solv-8) 溶媒

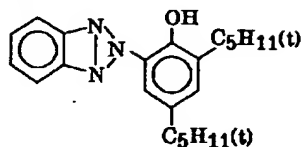


1 3 1

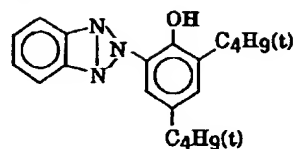
(UV-B) 紫外線吸収剤

1 3 2

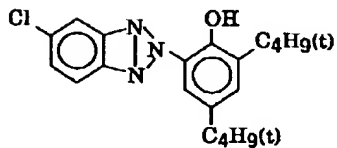
(1)



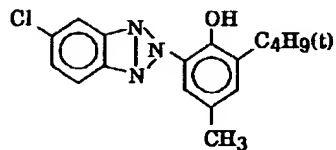
(2)



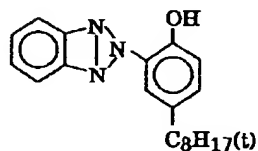
(3)



(4)



(5)



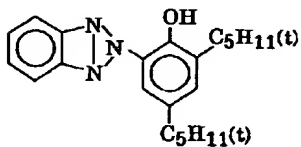
(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の5:2:2:2:1の混合物 (重量比)

* * 【化76】

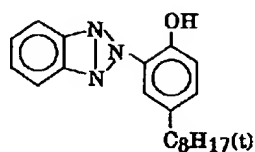
【0221】

(UV-C) 紫外線吸収剤

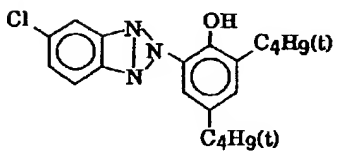
(1)



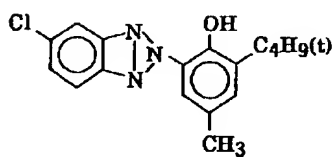
(2)



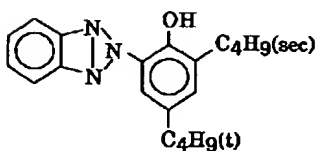
(3)



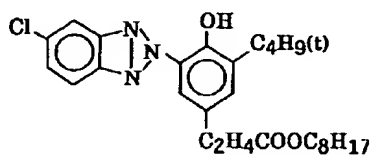
(4)



(5)



(6)



(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)の6:2:2:2:3:1の混合物 (重量比)

【0222】 以上のように作製した感光材料101に対 して、下記表Aに示すように第五層の組成を変更した以※50 た。これらの変更の際には一般式〔I〕のカプラーは

※外は全く同様にして、感光材料102~128を作製し

133

等モルで変更した。また、これらの試料を作製する際に調製した第五層のカプラー含有親油性微粒子の平均粒子サイズは、全て0.17~0.19 μ mの範囲にあった。この様にして得られた塗布試料は、室温で14日保存した後に以下に述べる評価を行った。

* 【0224】

処理工程	温 度	時 間	補充量	タンク容量
カラー現像	38.5℃	45秒	73ml	500ml
漂白定着	30~35℃	45秒	60ml	500ml
リンス①	30~35℃	20秒	---	500ml
リンス②	30~35℃	20秒	---	500ml
リンス③	30~35℃	20秒	370ml	500ml
乾 燥	70~80℃	60秒		

* 補充量は感光材料1m²あたり

(リンスは③→①への3タンク向流方式とした)

【0225】各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
トリイソプロピレン(β)スルホン酸 ナトリウム	0.1g	0.1g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g	3.0g
1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6- ジスルホン酸2ナトリウム塩	0.5g	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	6.5g	-
臭化カリウム	0.03g	-
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
蛍光増白剤(WHITEX 4、住友化学製)	1.0g	3.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジエチルヒドロキシルアミン	1.0g	1.0g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート エチル)ヒドロキシルアミン	10.0g	13.0g
N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミ ドエチル)-3-メチル-4-アミノ アニリン硫酸塩	5.0g	11.5g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃)	10.0	11.0

【0226】

漂白定着液		
水	600ml	600ml
チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル)	100ml	100ml
亜硫酸アンモニウム	40g	40g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	55g	55g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	5g	5g
臭化アンモニウム	40g	40g
硝酸(67%)	15g	30g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃)(酢酸及びアンモニア水にて)	5.8	4.8

【0227】リンス液(タンク液と補充液は同じ)

イオン交換水(カルシウム、マグネシウムは各々3ppm以下)

※【0228】次に、各試料に感光計(富士写真フィルム株式会社製、FWH型、光源の色温度3200°K)を用いて、センシトメトリー用三色分解光学ウェッジで階

134

*【0223】まず、感光材料104を塗布銀量の約30%が現像されるような像様露光後、ペーパー処理機を用いて、下記処理工程にてカラー現像液がタンク容量の3倍量補充されるまで連続処理を行なった。

135

調露光を与えた。この時の露光は0.1秒の露光時間で250CMSの露光量になるように行った。

【0229】これら試料を用い以下の評価を行った。

・評価1(発色性: D_{\max})

露光済みの試料はペーパー処理機を用いて、前記のランニング液で処理を行った。処理後各試料のシアン発色部(赤色露光部)に対しX-Rite 350濃度計(Th e X-Rite Company製)を用いてシアンの最大発色濃度(D_{\max})を測定した。

・評価2(処理安定性: ΔD_{\max})

評価1において、漂白定着液のみランニングをしていない処理液に変えて処理を行い、シアンの最大発色濃度(D_{\max})を測定した。評価1の処理で得られた D_{\max} から評価2で得られた D_{\max} を差し引いて濃度の変化(ΔD_{\max})を評価した。この ΔD_{\max} の絶対値が小さいほど *

表A

試料 No.	一般式[I]の カプラー	一般式[II] のカプラー	[I]に対する[II] の比率(モル%)	発色性 D_{\max}	処理安定性 ΔD_{\max}	色再現性 $D-y$	光堅牢性(残存率%) $D_0=0.5$	備 考
101	(1)	—	—	2.50	-0.01	0.23	65	比較例
102	(1)	C-11	5	2.56	-0.01	0.23	82	本発明
103	(1)	C-11	10	2.58	-0.01	0.23	83	本発明
104	(1)	C-11	35	2.60	-0.01	0.24	84	本発明
105	(1)	C-11	60	2.58	-0.03	0.25	84	本発明
106	(1)	C-11	100	2.20	-0.10	0.30	82	比較例
107	—	C-11*	—	1.30	-0.30	—	71	比較例
108	—	C-11*	—	2.55	-0.51	0.44	80	比較例
109	—	C-1*	—	1.35	-0.25	—	70	比較例
110	—	C-1*	—	2.60	-0.40	0.41	80	比較例
111	(1)	C-1	35	2.60	-0.02	0.24	84	本発明
112	(1)	C-2	35	2.58	-0.01	0.24	82	本発明
113	(1)	C-14	35	2.58	-0.01	0.24	81	本発明
114	(1)	C-52	35	2.59	-0.01	0.24	81	本発明
115	(26)	C-11	35	2.60	-0.01	0.24	84	本発明
116	(27)	C-11	35	2.59	-0.01	0.24	85	本発明

【0231】

※ ※【表7】

136

* 処理安定性に優れていることを表す。

・評価3(色再現性: $D-y$)

評価1の処理工程で処理した試料のシアン発色部のシアン濃度1.8におけるイエロー濃度($D-y$)を測定した。この $D-y$ が低いほどシアン発色部のイエロー成分が少なく色再現性に優れていることを表す。

・評価4(光堅牢性)

評価1の処理工程で処理した試料を、20万ルクスの高照度キセノン光照射器を用いて6日間光照射した。光照射前のシアン濃度が2.0及び0.5の点の光照射後のシアン濃度残存率(%)を求め光堅牢性を評価した。評価の結果を表Aに示す。

【0230】

【表6】

表A 続き

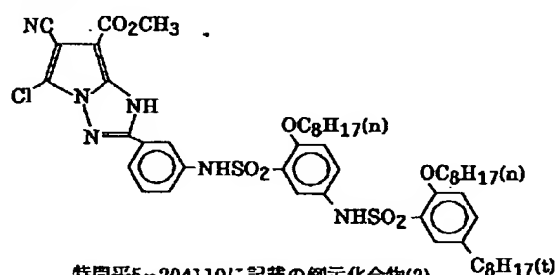
試料 No.	一般式[I]の カプラー	一般式[II] のカプラー	[I]に対する[II] の比率(モル%)	発色性 Dmax	処理安定性 ΔD_{\max}	色再現性 D-y	光堅牢性(残存率%) Do=0.5	備 考
117	(25)	C-11	35	2.60	-0.01	0.24	82	本発明
118	(28)	C-1	35	2.58	-0.01	0.24	82	本発明
119	(11)	C-18	35	2.58	-0.01	0.24	82	本発明
120	(24)	C-51	35	2.58	-0.02	0.24	82	本発明
121	比較カプラー1*	—	—	2.45	-0.30	0.26	60	比較例
122	比較カプラー1*	C-11	35	2.50	-0.33	0.27	72	比較例
123	比較カプラー2*	—	—	2.40	-0.24	0.27	60	比較例
124	比較カプラー2*	C-11	35	2.45	-0.29	0.28	70	比較例
125	比較カプラー3*	—	—	2.45	-0.25	0.24	65	比較例
126	比較カプラー3*	C-11	35	2.48	-0.28	0.25	84	比較例
127	比較カプラー4*	—	—	2.40	-0.15	0.23	60	比較例
128	比較カプラー4*	C-11	35	2.49	-0.17	0.24	70	比較例

【0232】

* * 【化77】

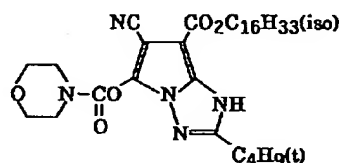
試料No. 107及び109は一般式〔II〕のカプラーを試料No. 101の(1)と等モルで置き換えた。また、
試料No. 108及び110は試料No. 107及び109の第五層の塗布量を2倍にした。

* 比較カプラー1

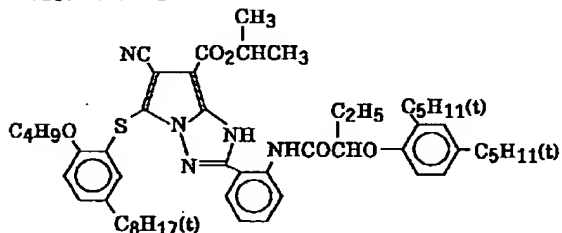


特開平5-204110に記載の例示化合物(3)

* 比較カプラー3

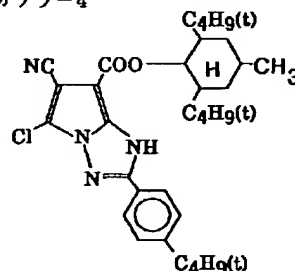


* 比較カプラー2



特開平5-204110に記載の例示化合物(19)

* 比較カプラー4



【0233】一般式〔I〕のシアンカプラー単独（試料101）では、発色性、処理安定性及び色再現性に優れるが、光堅牢性が劣り、又、一般式〔II〕のカプラー単独（試料107～110）では光堅牢性は優れるものの、発色性、処理安定性及び色再現性が大きく劣るという性質を有している。しかしながら両者のカプラーを本発明の比率で併用する事で全ての性能が満足出来ることが分かる。また、一般式〔II〕のカプラーの比率が本発明の範囲より高い（試料106）と、発色濃度の低下と処理安定性の悪化が顕著になる。特に低濃度の光堅牢性は両者のカプラーの併用により、各々のカプラー単独の※

※場合よりも大きく良化しており、予想外の改良効果を有していた。また、比較用のカプラーを用いた場合には、従来のカプラーに対して色再現性に優れるものの、本発明の一般式〔II〕のカプラーを併用しても処理安定性及び光堅牢性が不十分であり、実用上満足できるものではない。

【0234】実施例2

実施例1の試料101において第五層の組成を以下の表Bの様に変更した試料201～225を作製した。

【0235】

【表8】

表B

試料 No.	一般式Ⅰ のカブラー	一般式Ⅲ のカブラー	高沸点有機溶媒 (g/m ²)	添加剤 (g/m ²)	発色性 Dmax	処理安定性 ΔDmax	色再現性 D-y	光堅牢性 (残存率%) Do=0.5	備 考
201	(1)	C-1	S-4 : 0.38	—	2.60	0.00	0.23	82	本発明
202	(1)	C-1	S-10 / Solv-2 *1) : 0.38	—	2.58	-0.01	0.23	82	本発明
203	(1)	C-1	S-7 : 0.38	—	2.59	-0.01	0.23	82	本発明
204	(1)	C-1	Solv-2 : 0.38	—	2.52	-0.03	0.23	80	本発明
205	(1)	C-1	Solv-5 : 0.38	—	2.50	-0.02	0.25	80	本発明
206	(26)	C-1	S-4 / S-10 *2) : 0.38	—	2.59	-0.01	0.23	82	本発明
207	(1)	C-11	S-4 : 0.38	a-6 : 0.15	2.60	-0.01	0.23	85	本発明
208	(1)	C-11	S-4 : 0.38	a-4 : 0.15	2.60	0.00	0.24	85	本発明
209	(1)	C-11	S-4 : 0.38	a-32 : 0.15	2.61	0.00	0.23	84	本発明
210	(1)	C-11	S-4 : 0.38	a-31 : 0.15	2.61	-0.01	0.24	84	本発明
211	(1)	C-11	S-4 : 0.38	b-37 : 0.15	2.62	0.00	0.23	85	本発明
212	(1)	C-11	S-4 : 0.38	b-21 : 0.15	2.61	0.00	0.23	84	本発明
213	(1)	C-11	S-7 : 0.38	b-1 : 0.15	2.62	0.01	0.22	85	本発明
214	(1)	C-11	S-10 / S-10 *2) : 0.38	b-8 : 0.15	2.62	0.00	0.22	84	本発明
215	(26)	C-11	S-4 / S-10 *2) : 0.38	b-15 : 0.18	2.60	-0.01	0.23	85	本発明

【0236】

* * 【表9】

表B 続き

試料 No.	一般式Ⅰ のカブラー	一般式Ⅲ のカブラー	高沸点有機溶媒 (g/m ²)	添加剤 (g/m ²)	発色性 Dmax	処理安定性 ΔDmax	色再現性 D-y	光堅牢性 (残存率%) Do=0.5	備 考
216	(26)	C-11	S-4 / Solv-2 *3) : 0.38	b-17 : 0.18	2.60	-0.01	0.23	84	本発明
217	(26)	C-11	S-4 : 0.38	b-1 : 0.15	2.60	0.00	0.23	85	本発明
218	(1)	C-11	S-4 : 0.27	a-6 : 0.10 b-37 : 0.13	2.60	0.00	0.22	88	本発明
219	(1)/(26) *3)	C-11	S-4 : 0.27	a-6 : 0.10 b-1 : 0.13	2.61	-0.01	0.22	88	本発明
220	(27)	C-51	S-4 : 0.27	a-6 : 0.10 b-37 : 0.13	2.60	-0.01	0.23	89	本発明
221	(22)	C-2	S-3 : 0.27	a-6 : 0.06 b-1 : 0.15	2.59	-0.01	0.23	88	本発明
222	(25)	C-1	S-7 : 0.38	a-6 : 0.10 b-41 : 0.13	2.60	0.00	0.22	88	本発明
223	(31)	C-43	S-7 : 0.27	a-6 : 0.10 b-41 : 0.13	2.60	0.00	0.23	88	本発明
224	(28)	C-5	S-7 : 0.27	a-6 : 0.10 b-37 : 0.13	2.60	-0.01	0.22	88	本発明
225	—	C-11 *4)	Solv-5 : 0.38	—	2.40	-0.55	0.45	80	比較例

*1) 1:1(重量比)混合物

*2) 1:1(重量比)混合物

*3) 2:1(重量比)混合物

*4) 試料No.225は一般式〔Ⅱ〕のカブラーを試料201の2倍モル、かつ第五層の銀量を2倍にした。

【0237】表Bによれば、本発明の一般式〔Ⅰ〕及び〔Ⅱ〕のカブラーを併用し、かつ、一般式〔S〕で表される高沸点有機溶媒、一般式〔A〕又は〔B〕で表される化合物を用いることで本発明の効果がより一層有効に発揮されることが分かる。

【0238】実施例3

実施例1の試料101に対して以下の点を変更した試料※50

※301を作製した。

(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO₂含有率

141

142

20重量%)、青味染料(群青)及び蛍光増白剤(F *【0239】
L)15mg/m²を含む) *

第一層(青感性乳剤層)

塩化銀乳剤A(立方体、平均粒子サイズ0.87μmの大サイズ乳剤Aと0.70μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.08と0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。) 0.25

ゼラチン	1.4
イエローカプラー(E _x Y)	0.62
色像安定剤(C _p d-1)	0.040
色像安定剤(C _p d-2)	0.032
色像安定剤(C _p d-3)	0.086
色像安定剤(C _p d-5)	0.015
色像安定剤(C _p d-13)	0.035
溶媒(S _o l _v -3)	0.14
溶媒(S _o l _v -6)	0.070

【0240】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	1.1
混色防止剤(C _p d-4)	0.11
色像安定剤(C _p d-7)	0.17
溶媒(S _o l _v -1)	0.070
溶媒(S _o l _v -2)	0.28
溶媒(S _o l _v -7)	0.11

【0241】

第三層(緑感性乳剤層)

塩化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.56μmの大サイズ乳剤Bと0.39μmの小サイズ乳剤Bとの1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.7モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。) 0.12

ゼラチン	1.3
マゼンタカプラー(E _x M)	0.14
紫外線吸収剤(UV-E)	0.13
色像安定剤(C _p d-2)	0.011
色像安定剤(C _p d-5)	0.011
色像安定剤(C _p d-6)	0.010
色像安定剤(C _p d-7)	0.080
色像安定剤(C _p d-8)	0.028
色像安定剤(C _p d-10)	0.0022
溶媒(S _o l _v -4)	0.20
溶媒(S _o l _v -5)	0.10
溶媒(S _o l _v -8)	0.20

【0242】

第四層(混色防止層)

ゼラチン	1.1
混色防止剤(C _p d-4)	0.11
色像安定剤(C _p d-7)	0.17
溶媒(S _o l _v -1)	0.070
溶媒(S _o l _v -2)	0.28
溶媒(S _o l _v -7)	0.011

143

144

【0243】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.52 μ mの大サイズ乳剤と、0.42 μ mの小サイズ乳剤との1：4混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11、各サイズ乳剤とも臭化銀0.7モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）

0.10	
界面活性剤（Cpd-12）	0.006
ゼラチン	0.91
シアンカプラー（例示化合物1）	0.15
シアンカプラー（例示化合物C-1）	0.010
溶媒（Solv-8）	0.38

【0244】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0.75
紫外線吸収剤（UV-F）	0.33
溶媒（Solv-10）	0.18

【0245】

第七層（保護層）

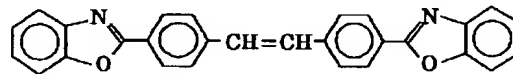
酸処理ゼラチン	1.0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 （変性度17%）	0.043
流動パラフィン	0.018
界面活性剤（Cpd-11）	0.026

【0246】

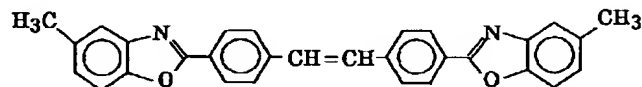
* * 【化78】

蛍光増白剤FL

(1)



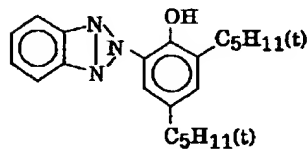
(2)



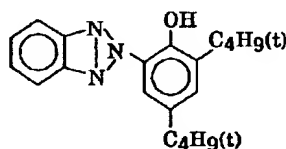
(1)と(2)の1：4混合物（重量比）

(UV-E) 紫外線吸収剤

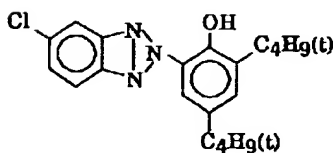
(1)



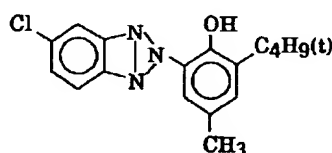
(2)



(3)



(4)



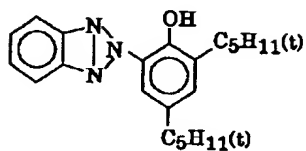
(1)、(2)、(3)、(4)の4：3：2：2の混合物（重量比）

【0247】

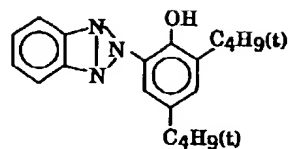
145

(UV-F) 紫外線吸収剤

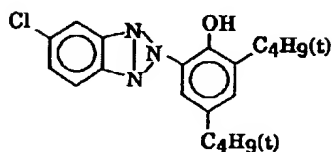
(1)



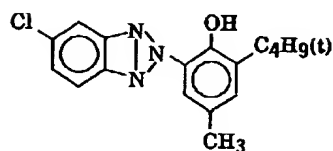
(2)



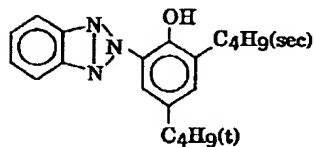
(3)



(4)



(5)

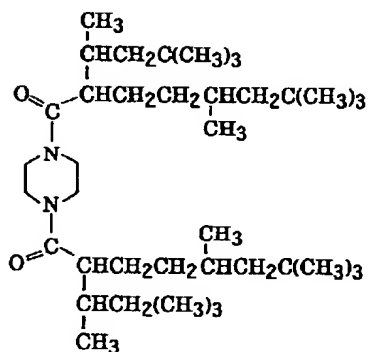


(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の6:2:2:2:3の混合物 (重量比)

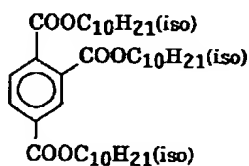
【0248】

【化80】

(Cpd-13) 色像安定剤



(Solv-10) 溶媒

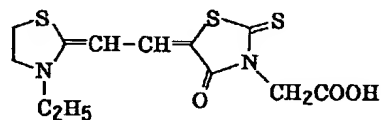


* * 【化79】

146

※【0249】各層のハロゲン化銀乳剤は鉄とイリジウムがドーブされ、最適に硫黄増感された。第五層には、更に増感色素Iをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ 5.0×10^{-6} モル、また小サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-6} モル添加した。

30 【0250】

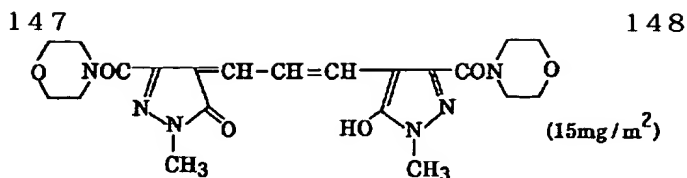
【化81】
増感色素I

【0251】また、イラジエーション防止水溶性染料として、下記に示す化合物を第二層、第四層、及び第六層に分割して添加した。

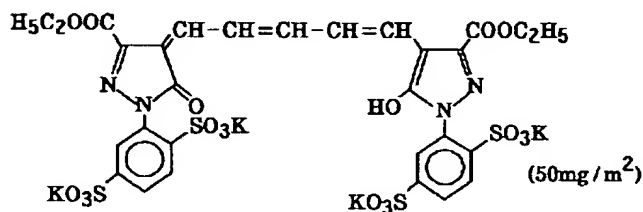
40 【0252】

【化82】

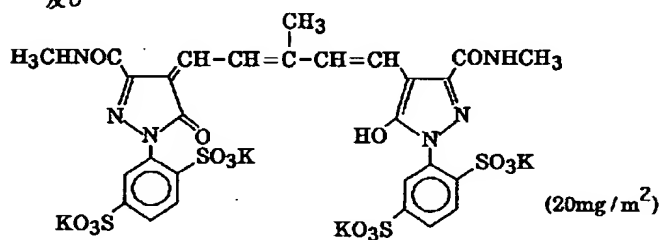
※



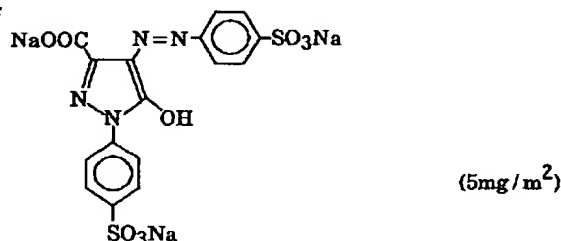
及び



及び



及び



【0253】これらの試料に対して、下記の可視光ビームによる走査露光を施した。光源としては、半導体レーザー-GaAlAs（発振波長、808.5nm）を励起光源としたYAG固体レーザー（発振波長、946nm）をKNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザー-GaAlAs（発振波長、808.7nm）を励起光源としたYVO₄固体レーザー（発振波長、1064nm）をKTPのSHG結晶により波長変換して取り出した532nmと、AlGaInP（発振波長、約670nm：東芝製タイプNo. TOLD9211）とを用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、カラー印画紙上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を*

30* 利用して温度が一定に保たれることで抑えた。各試料は、露光量を外部変調器により制御され、階調露光が与えられた。このときの走査ピッチは63.5μm（400dpi）で1画素当たりの平均露光時間は、1.7×10⁻⁷秒であった。実施例1と同様の処理、評価を行なった結果、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を用い走査露光を行うと、特に処理安定性が顕著に改良され、光堅牢性、色再現性に優れる結果が再現された。

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いることにより、色再現性、光堅牢性及び処理安定性の優れたカラー画像を形成することができる。特に、ハロゲン化銀感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後、現像処理する画像形成方法において、上記効果がより有効に発揮される。